



**Titre:** Contrôle des propriétés des couches optiques par bombardement  
Title: ionique

**Auteur:** Viktor Marushka  
Author:

**Date:** 2014

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Marushka, V. (2014). Contrôle des propriétés des couches optiques par bombardement ionique [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].  
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1505/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/1505/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Ludvik Martinu, & Jolanta-Ewa Sapiuha  
Advisors:

**Programme:** Génie physique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CONTRÔLE DES PROPRIÉTÉS DES COUCHES OPTIQUES PAR  
BOMBARDEMENT IONIQUE

VIKTOR MARUSHKA

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)

AOÛT 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

CONTRÔLE DES PROPRIÉTÉS DES COUCHES OPTIQUES PAR BOMBARDEMENT  
IONIQUE

présenté par : MARUSHKA Viktor

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme SANTATO Clara, Doct., présidente

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre et directeur de recherche

Mme KLEMBERG-SAPIEHA Jolanta-Ewa, Doct., membre et codirectrice de recherche

M. YELON Arthur, Ph.D., membre

## REMERCIEMENTS

Je remercie beaucoup mon directeur de recherche Ludvik Martinu pour la suggestion du thème intéressant, pour ses conseils précieux et son appui constant durant toutes mes études. Merci de m'avoir tant appris, stimulé, poussé au perfectionnement. Je le remercie également pour son support financier pendant la réalisation du projet.

Un grand merci à ma codirectrice de recherche Jolanta Sapieha pour son soutien et la compréhension, pour son support et ses conseils. Merci de prendre si bien soins des étudiants.

Un merci très spécial à Oleg Zabeida pour ses conseils et son soutien continu, qui m'a beaucoup appris et beaucoup aidé, et qui a travaillé sur les rédactions de nos articles.

Je suis reconnaissant à tous les membres présents et passés du groupe, qui m'ont aidé par leurs discussions, remarques et conseils : Thomas Schmitt, qui a fait les dépôts des couches minces et les mesures IR, les mesures des duretés et des modules d'Young, Richard Vernhes, qui a travaillé sur IR et sur la rédaction d'un article, Soroush Hafezian, Thomas Poirié, Étienne Billot, Matej Hala, Étienne Bousser, Bill Baloukas, Simon Loquai...

Je suis aussi reconnaissant à ma famille et à mes amis pour leur appui et compréhension.

## RESUME

La fabrication de revêtements optiques présente de nombreux défis – le contrôle sur les propriétés et la microstructure, l'optimisation pour la fabrication des couches mince de haute qualité, la recherche de nouveaux matériaux. L'évaporation avec l'assistance ionique est une des principales méthodes utilisées pour la fabrication de revêtements optiques et elle répond à ces défis. Elle permet de mieux contrôler, prédire et mettre à l'échelle industrielle de procédé de dépôt en faisant le lien direct et quantitatif entre les énergies des ions incidents et la performance des matériaux déposés.

Le présent travail est consacré aux études de l'effet de bombardement ionique sur la microstructure et les propriétés de couches minces optiques de dioxyde de silicium et de dioxyde de titane, qui sont largement utilisés dans les filtres d'interférence optique, tout en utilisant en particulier une source d'ions à l'effet Hall. Ces études incluent l'évaluation systématique des propriétés mécaniques et optiques et de la densité des couches minces en appliquant différentes techniques complémentaires – la microbalance à cristal de quartz, la spectroscopie de la rétrodiffusion de Rutherford, l'ellipsométrie infrarouge spectroscopique à angle variable etc. Différentes approches (l'ellipsométrie spectroscopique et l'ellipsométrie infrarouge, les mesures sur les contraintes mécaniques) ont été utilisées pour évaluer la quantité de l'eau dans les couches minces. Les résultats sur la densité des couches minces et la présence d'eau dans les couches minces obtenus par les différentes techniques concordent bien. On a déterminé les énergies critiques conduisant à des revêtements optiques denses et stables de dioxyde de silicium et de dioxyde de titane – 25 eV/atome et 45 eV/atome, respectivement.

En outre, dans ce travail ont été présentés la méthodologie développée pour déterminer la densité de courant d'ions sur la surface de porte-substrat de forme d'un dôme et les résultats des calculs de la distribution de la densité de courant d'ions sur une telle surface en rotation à différentes positions par rapport à la source d'ions. L'analyse proposée peut être utilisée comme un outil efficace pour la construction d'un réacteur industriel et pour l'optimisation appropriée.

## ABSTRACT

The manufacture of optical coatings presents many challenges such as the control over the film properties and microstructure, the optimization for the production of thin films with high quality, and the research on new materials. Ion-assisted evaporation is one of the principal methods used for the fabrication of optical coatings as a response to these challenges. It allows for good process control, and it permits us to predict and put on an industrial scale the deposition process by considering the direct and quantitative relation between the energies of the incident ions, and the performance of the deposited materials.

This work is devoted to the study of the effect of ion bombardment on the microstructure and properties of optical thin films of silicon dioxide and titanium dioxide, which are widely used in optical interference filters, in particular with the use of a Hall effect ion source. These studies include a systematic evaluation of the mechanical and optical properties and of the density of thin films using different complementary techniques – the Quartz Crystal Microbalance, Rutherford Backscattering Spectroscopy, and Infrared Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry among others. Different approaches (Spectroscopic Ellipsometry and Infrared Ellipsometry, the measurement of mechanical stress) have been used to evaluate the amount of water in thin films. The results on the density of films and the presence of water in the films obtained by the different methods are in good agreement. It was found that the critical energy values giving rise to dense and stable optical coatings of silicon dioxide and titanium dioxide are 25 eV/atom and 45 eV/atom, respectively.

Moreover, this work presents the methodology developed to determine the ion current density distribution on the surface of a substrate holder of a dome shape for different positions relative to the ion source. The proposed analysis can be used as an effective tool for the construction of an industrial reactor and for its appropriate optimization.

# TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	III
RESUME.....	IV
ABSTRACT .....	V
TABLE DES MATIÈRES.....	VI
LISTE DES TABLEAUX .....	X
LISTE DES FIGURES .....	XI
LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS.....	XIV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction générale.....	1
1.2 Couches antireflets pour des applications ophtalmiques.....	2
1.3 Objectifs de ce mémoire de maîtrise .....	3
CHAPITRE 2 REVÊTEMENTS ANTIREFLETS : PRINCIPES ET FABRICATIONS.....	5
2.1 Revêtements antireflets .....	5
2.1.1 Rôle des verres ophtalmiques.....	5
2.1.2 Nécessité du traitement antireflet .....	5
2.1.3 Principe du traitement antireflet .....	8
2.1.4 Lentilles ophtalmique en verre et en plastique .....	8
2.2 Techniques de fabrication de couches minces antireflets .....	11
2.2.1 Dépôt par évaporation .....	11
2.2.2 Évaporation avec assistance ionique .....	14
2.2.3 Impact énergétique: l'énergie par atome déposé .....	19
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	22

3.1	Système de dépôt.....	22
3.2	Évaporateur à faisceau d'électrons.....	22
3.3	Source d'ions à effet Hall EH-1000 .....	24
3.4	Analyseur d'énergie à grilles.....	26
3.5	Évaluation des énergies d'ions .....	27
3.6	Caractérisation des couches minces obtenues .....	31
3.6.1	Contrainte mécanique.....	31
3.6.2	Mesure par ellipsométrie spectroscopique .....	32
3.6.3	Porosité.....	33
3.6.4	Mesure par ellipsométrie infrarouge .....	34
3.6.5	Dureté et module d'Young.....	34
3.6.6	Densité de la couche mince .....	36
CHAPITRE 4	RÉSULTATS NON PUBLIÉS .....	39
4.1	Effet des paramètres de dépôt .....	39
4.2	Effet du bombardement ionique sur les propriétés mécaniques et optiques des couches minces.....	48
CHAPITRE 5	ARTICLE 1. DISTRIBUTION OF ION CURRENT DENSITY ON A ROTATING SPHERICAL CAP SUBSTRATE DURING ION-ASSISTED DEPOSITION .....	50
5.1	Présentation de l'article 1 .....	50
5.2	Authors .....	53
5.3	Abstract .....	53
5.4	Introduction .....	54
5.5	Experimental setup .....	55
5.6	Ion beam characterization .....	56
5.7	Expression for the ion density distribution.....	58



5.7.1 A. Stationary spherical cap.....	58
5.7.2 B. Rotating spherical cap.....	60
5.8 Optimal position of ion source .....	61
5.9 Conclusions and final remarks .....	68
5.10 Acknowledgments .....	68
CHAPITRE 6 ARTICLE 2. ASSESSMENT OF CRITICAL ION ENERGY PER DEPOSITED ATOM FOR ION ASSISTED DEPOSITION OF DENSE $\text{SiO}_2$ AND $\text{TiO}_2$ OPTICAL COATINGS .....	70
6.1 Présentation de l'article 2 .....	70
6.2 Authors .....	71
6.3 Abstract .....	71
6.4 Introduction .....	72
6.5 Experimental methodology .....	74
6.6 Results and discussion.....	77
6.6.1 Ion energy distributions and energy per deposited particle.....	77
6.6.2 Film densification by ion bombardment and the film properties .....	79
6.6.3 Infrared ellipsometry and quantification of the porosity effects .....	81
6.6.4 Critical ion energy for $\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2$ optical films .....	86
6.7 Conclusions .....	88
6.8 Acknowledgments .....	89
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	93
7.1 Discussion générale.....	93
7.1.1 Comparaison des IEDFs des différentes sources d'ions .....	93
7.1.2 Transfert de procédé IAD d'un réacteur à l'autre .....	94
7.1.3 Lien quantitatif entre les énergies critiques et la performance des matériaux .....	95

7.2 Perspectives .....	99
BIBLIOGRAPHIE .....	100

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2. Résultats sur l'impact énergétique pour deux groupes d'ions (cas particulier : $I_d = 3\text{ A}$ , $V_d = 112\text{ V}$ ). .....	42
Tableau 3. Les énergies obtenues des IEDFs. ....	43
Tableau 4. Densités de courant d'ions sur les trois porte-substrats différentes en fonction de la distance relative $d$ entre la source d'ions et le point O ( $d = D/R$ , voir fig. 32).....	52
Tableau 5. Caractéristique du bombardement ionique et des propriétés de $\text{SiO}_2$ et de $\text{TiO}_2$ . ....	96

## LISTE DES FIGURES

Figure 1. Réduction d'intensité de lumière à travers d'une lentille [15].	6
Figure 2. A Effet "vitrine" d'un verre non traité antireflet ; B Revêtement antireflet enlève l'effet «vitrine» sur les lentilles [16].	7
Figure 3. Schéma de principe de l'antireflet [18].	8
Figure 4. Schéma d'une installation sous vide par bombardement électronique [20].	13
Figure 5. Canon thermique à électrons [20].	14
Figure 6. Diagramme de Movchan-Demchishin [1].	15
Figure 7. Diagramme de Thornton [2].	16
Figure 8. Diagramme d'Anders [3].	17
Figure 9. Microstructures différentes d'une couche mince pendant la croissance : 1) sans assistance ionique [22]; 2) avec bombardement ionique [23].	18
Figure 10. Processus se produisant à la surface d'un film sous l'assistance ionique [4].	19
Figure 11. a) La configuration de la chambre interne de la chambre de traitement de l'installation industrielle BOXER Pro, créée par Leybold Optics [28]. b) Schémas de procédé de dépôt par évaporation avec l'assistance ionique [24, 30].	23
Figure 12. Évaporateur à faisceau d'électrons HPE 6 [31].	24
Figure 13. a) L'alimentation d'une source d'ions à effet Hall; b) Les processus dans une source d'ions à effet Hall [29].	25
Figure 14. Analyseur à grilles configuré pour analyser les ions : a. Schéma de principe. b. Diagramme des potentiels.	27
Figure 15. Exemple de la distribution de courant d'ions en fonction de la tension de discrimination.	28

Figure 16. Exemple of the Ion Energy Distribution Function.....	29
Figure 17. Mesure de la distribution angulaire de la densité du courant d'ions.....	30
Figure 18. Le substrat de l'épaisseur $h$ , déformé à rayon $R$ par une couche mince déposée de l'épaisseur $t$ [34]. ....	31
Figure 19. Géométrie d'une expérience ellipsométrique [35].....	33
Figure 20. Aire de contact projetée $A_c$ et hauteur de contact $h_{\max}$ entre la pointe Berkovich et l'échantillon. ....	35
Figure 21. Courbes de charge et de décharge obtenues lors d'un test de nanoindentation. ....	36
Figure 22. Le principe de l'analyse RBS [39].....	38
Figure 23. Évolutions du courant d'ions en fonction de la tension de décharge.....	40
Figure 24. IEDFs générées par la source d'ions EH-1000 (distance 47,5 cm, angle $0^\circ$ par rapport à l'axe de la source). ....	40
Figure 25. IEDs générées par la source d'ions EH-1000 (distance 47.5 cm, angle $0^\circ$ par rapport à l'axe de la source). ....	41
Figure 26. a. Schémas de système de dépôt avec une source d'ions End-Hall: le point E représente un point situé sur le support de substrat. b. Profils des faisceaux d'ions.....	44
Figure 27. Distribution spatiale de la densité de courant d'ions. ....	45
Figure 28. Évolutions de la densité de courant d'ions (a) et de l'énergie moyenne d'ions (b) en fonction de la pression. ....	45
Figure 29. L'évolution de la densité de courant d'ions (a) et de l'énergie moyenne d'ions (b) en fonction de courant de décharge. ....	46
Figure 30. La densité de courant d'ion en fonction de la distance de la source d'ions.....	46
Figure 31. La densité de courant d'ion en fonction de la distance de l'angle d'observation $\zeta$ par rapport à l'axe de la source d'ions.....	47
Figure 32. Représentation schématique d'un réacteur avec trois porte-substrat différentes : $R$ – rayon de la sphère 1, $D$ – distance entre la source d'ions et le point O.....	51

Figure 33. Profils des distributions de la densité de courant d'ions pour les trois porte-substrats différentes qui correspondent aux surfaces identifiées à la figure 37. ....	52
Figure 34. Les couches minces de TiO <sub>2</sub> déposé sur le substrat de Si sans (a) et avec l'assistance (b) ionique (l'énergie de 123 eV).....	49
Figure 35. IEDFs générées par la source d'ions CC-105 (a) (distance 50 cm, angle 22,5° [43]) et la source EH-1000 (b) (distance 47,5 cm, angle 20°); dans les deux cas, $I_d = 2A$ , gaz réactif est l'oxygène, la pression est 0,3 mTorr. ....	93
Figure 36. Les profils de la densité de courant d'ions en fonction de l'angle polaire pour trois réacteurs : réacteur 1 : $a = 0,3$ , $b = 0,23$ , $\alpha = 75^\circ$ ; réacteur 2 : $a = 0,38$ , $b = 0,36$ , $\alpha = 90^\circ$ ; réacteur 3 : $a = 0,32$ , $b = 0,28$ , $\alpha = 90^\circ$ ; pour trois réacteurs $I_d = 3A$ . ....	95
Figure 37. Énergie moyenne d'ions et rapport de flux d'ions pour obtenir des caractéristiques optimisées de SiO <sub>2</sub> et de TiO <sub>2</sub> préparés par divers procédés de dépôt [48]. ....	97
Figure 38. SZM proposé par Messier et al. [49]. ....	98

## LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

AR	Antireflet
EH	End-Hall
EMA	Effective Medium Approximation
HPE	High Performance Evaporator
IAD	Ion Assisted Deposition
IEDF	Ion Energy Distribution Function
IR-VASE	Infrared Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry
QCM	Quartz Crystal Microbalance
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy
RFEA	Retarding Field Energy Analyzer
SZM	Structure Zone Model

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Introduction générale

La notion de "revêtement optique" revêt une importance fondamentale dans la physique appliquée. Un revêtement optique consiste en une ou plusieurs couches minces optiques de matériau déposées sur un composant optique tel qu'une lentille ou un miroir, ce qui modifie la manière dont l'élément optique transmet et réfléchit la lumière. Les couches minces optiques sont utilisées dans un nombre toujours croissant de secteurs industriels et au quotidien.

Dans la plupart des cas, les couches minces optiques constituent un élément clé dans la performance des systèmes optiques dans lesquelles elles interviennent, mais leur application pratique exige certaines propriétés desdites couches minces. Parmi les propriétés les plus importantes, on retrouve les propriétés mécaniques reliées à la densité et la stabilité face à l'environnement avec des propriétés contrôlées. Pour améliorer les qualités d'une surface, il est souvent nécessaire de recouvrir la pièce utilisée par une couche protectrice.

En même temps, la prise en compte de plusieurs applications nécessitant une très haute qualité de ces revêtements optiques a conduit à une étude détaillée sur la microstructure des couches minces. L'un des paramètres des plus importants qui caractérise la couche mince et qui est directement relié à la microstructure est la densité de la couche mince. De plus, le changement dans la microstructure affecte toutes les autres propriétés des couches minces – optiques et mécaniques. Voilà pourquoi l'étude de la microstructure et le contrôle des propriétés des couches minces sont au cœur des innovations technologiques actuelles.

D'autre part, les progrès récents réalisés au niveau des procédés de dépôt et dans le contrôle des propriétés des couches minces optiques sont le fruit de certains aspects de l'approche méthodologique des recherches. En premier lieu, il s'agit d'aspects énergétiques qui sont présentés lors de dépôt des couches minces avec l'assistance ionique. Afin de décrire la microstructure des couches minces plusieurs modèles de Zone structurale des couches minces (SZM) ont été proposé [1-3]. De nombreuses études expérimentales et théoriques [4-5] permettent de représenter la microstructure des couches minces. Les couches minces d'oxyde obtenues par évaporation par faisceau d'électrons, possèdent une structure colonnaire et poreuse. À son tour, la structure poreuse peut rendre une couche mince sensible à l'environnement



d'opération. Particulièrement, l'absorption de l'eau conduit à l'augmentation de la contrainte mécanique dans la couche mince, ainsi que de modification notable de l'indice de réfraction de la couche mince. Afin d'obtenir des couches minces avec une structure plus dense, il est nécessaire d'apporter de l'énergie supplémentaire à la couche déposée.

L'apport d'énergie à la surface du substrat lors de la croissance de la couche mince améliore les caractéristiques de nombreuses couches minces. Selon le SZM, la structure de la couche mince est déterminée par l'interaction de la température du substrat et la pression du gaz [6]. En tant que matériau de revêtement antireflet, on utilise généralement des céramiques (par exemple, le  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ ), qui s'évaporent à température à la source élevée. Cependant, la prise en compte de la température du substrat dans le cas des substrats du verre présente certaines limites pour augmenter la température du dépôt par chauffage. Alors, afin d'obtenir des couches minces avec une structure plus dense, il est nécessaire d'apporter de l'énergie supplémentaire à la couche déposée par une autre technique, par exemple par faisceau d'ions. Cette solution est bien connue depuis des années 1980 [7, 8] et elle est largement utilisée dans l'industrie et l'application technologique des couches minces. Le rôle du bombardement ionique ainsi que la présentation des différentes modifications expérimentales pour l'application d'une assistance ionique lors des dépôts des couches minces sont décrits en détail dans nombreuses études expérimentales [9-11], ce que nous permettent de mieux comprendre des effets du bombardement ionique sur les propriétés des couches minces. La prise en compte de rôle du bombardement ionique sur la microstructure des couches minces a aussi modifié certaines des SZM [3].

## **1.2 Couches antireflets pour des applications ophtalmiques**

Les revêtements antireflets sont peut-être les couches minces les plus largement utilisées. Ils sont appliqués sur les surfaces des éléments optiques et on les utilise dans une variété d'instruments optiques, y compris les lentilles ophtalmiques [12] dans les lunettes et dans un large éventail d'industries telles que la photovoltaïque, les fenêtres de bâtiments, des écrans et des automobiles. Le but des revêtements antireflets de lentilles ophtalmiques est la modification des propriétés optiques du substrat – augmenter la transmission et réduire la réflexion de la lumière. En effet, la part de marché des verres organiques avec un revêtement antireflet est en croissance régulière et

l'amélioration de la performance de ces produits tient une place de plus en plus importante dans la stratégie des producteurs de lunettes [13].

La technique de choix pour la fabrication des revêtements antireflets à l'échelle industrielle est l'évaporation sous vide. Comme nous avons déjà mentionné, l'introduction du bombardement ionique pendant le dépôt des couches minces permet de modifier la structure et les propriétés des couches minces [8]. Selon les besoins de l'industrie, il est important d'obtenir des couches minces optiques denses avec des propriétés nécessaires. Plus particulièrement, il est très important de contrôler la porosité et des propriétés mécaniques des couches minces, ce qu'on peut réaliser en faisant le control sur l'impact énergétique (l'énergie des ions bombardés à travers du paramètre quantitatif – l'énergie par atome déposé). Des études détaillées sur le bombardement ionique nécessitent une étude plus approfondie. Certaines approches différentes peuvent être utilisées pour contrôler le bombardement : ion plating, IAD, magnetron hors balance, potentiel de substrat, HiPIMS, plasma pulsé, etc.

### **1.3 Objectifs de ce mémoire de maîtrise**

Le projet de ce mémoire est motivé par les besoins dans le domaine de la technologie des couches minces optiques, spécifiquement : (i) mieux comprendre les processus de fabrication des revêtements optiques de haute qualité, et (ii) développer la méthodologie qui permet de mieux contrôler, prédire et mettre à l'échelle industrielle de procédé de dépôt.

Ces considérations générales sont à la base d'objectifs de ce mémoire de maîtrise, à savoir :

- a) Avancer la méthodologie de mesure de flux et d'énergie d'ions dans un système pilote de dépôt des couches antireflets consistant d'une source d'évaporation et d'une source d'ions "End-Hall".
- b) Développer une méthodologie qui permet de quantifier l'effet de bombardement ionique sur l'évolution de microstructure, de la densité et des propriétés des couches minces "modèles" –  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ .
- c) Démontrer les valeurs d'énergies critiques pour les matériaux visés qui assurent une haute performance des couches optiques, en particulier leur stabilité environnementale.

Ce mémoire est organisé en sept chapitres. Dans le premier chapitre sont présentés l'introduction et les objectifs de ce travail. Dans le deuxième chapitre sont présentées les notions de base sur les revêtements antireflets et sur les techniques de fabrication de couches minces antireflets. Dans le troisième chapitre est présentée la méthodologie utilisée. Le quatrième chapitre présente les résultats non publiés illustrant la relation entre le bombardement ionique et les propriétés mécaniques et optiques des couches minces des dioxydes de silicium et de titane. Le cinquième chapitre présente l'article 1, où une nouvelle méthodologie a été présentée pour déterminer la densité de courant d'ions et sa distribution spatiale selon la géométrie du système de dépôt. Le sixième chapitre présente l'article 2. Dans le septième chapitre on formule un bilan du travail effectué, les conclusions et on propose les étapes suivantes.

## **CHAPITRE 2    REVÊTEMENTS ANTIREFLETS : PRINCIPES ET FABRICATIONS**

### **2.1    Revêtements antireflets**

#### **2.1.1    Rôle des verres ophtalmiques**

Le verre ophtalmique est une partie importante des lunettes. Il est constitué d'un matériau transparent, auquel il a été donné une forme et des dimensions calculées pour que la combinaison résultante produise les effets désirés. Il est important de souligner le fait que le verre ophtalmique est devenu aujourd'hui un produit de haute technologie, très élaboré et complexe puisqu'il résulte de l'imbrication de matériaux variés et de nombreux traitements qui ajoutent de fonctions spécifiques [14].

Entre la source lumineuse et l'œil, un verre ophtalmique peut être représenté comme correcteur ou protecteur, ou les deux à la fois. En général, on peut dire que son rôle est non seulement de créer la fonction correctrice (ou protectrice), mais, également leur rôle est essentiel dans le confort.

La qualité de l'image d'un objet est déterminée par le diamètre de la tâche floue créée sur une sphère du remotum. Les concepteurs de verres s'efforcent d'améliorer la qualité de cette image en maîtrisant, dans la mesure du possible, les aberrations optiques du verre [14]. Ensuite, il faut caractériser le système optique constitué par le verre et l'œil.

#### **2.1.2    Nécessité du traitement antireflet**

Les verres de lunettes reflètent la lumière (voir fig. 1). Il est assez facile de montrer la perte de lumière causée par la réflexion (réflexions sur la surface avant d'une lentille et sur la surface arrière).

Prenons une plaque ordinaire de verre. La réflexion d'une interface verre/air, définie comme le rapport de l'intensité réfléchie et de l'intensité incidente, est une fonction de la différence des indices de réfraction des milieux et peut être exprimée pour une incidence normale comme:

$$R = \left( \frac{n_s - n_a}{n_s + n_a} \right)^2, \quad (2.1)$$

où  $n_a$  et  $n_s$  sont respectivement l'indice de réfraction de l'air et du verre. Pour les indices  $n_s = 1,52$  et  $n_a = 1$  nous obtenons que  $R = 4,1\%$  ce que nous donne  $8,2\%$  des pertes d'intensité de lumière par les réflexions. La quantité totale des pertes d'intensité de lumière dépend de l'indice de réfraction du matériau et va de  $7,8\%$  à  $18,3\%$  pour les indices de réfraction de verre de  $1,5$  à  $1,9$ . La réflexion interne se remarque davantage dans les lentilles de faible puissance parce que les surfaces avant et en arrière sont presque parallèles et créent une sorte d'effet de rebondissement de la lumière, ce qui donne une image parasite. Cela représente un danger pour la conduite automobile, en particulier le soir.

Alors, non seulement la quantité de lumière transmise est moins importante mais surtout cela gêne le porteur à cause des images parasites. Donc, pour réduire les réflexions parasites il faut utiliser de revêtement antireflet.

La lumière réfléchie sur le verre des lunettes est gênante: elle entraîne une perte de lumière, crée des images parasites et un fond de lumière diffuse qui dégrade la qualité des images (voir fig. 2). Ces réflexions peuvent provenir de la lumière du jour habituelle, de la lumière des bougies, de l'éclairage ou encore des phares de véhicules venant en sens inverse [16]. Les reflets influencent la clarté de la vision. Regardons ces différents types de réflexions en détail.

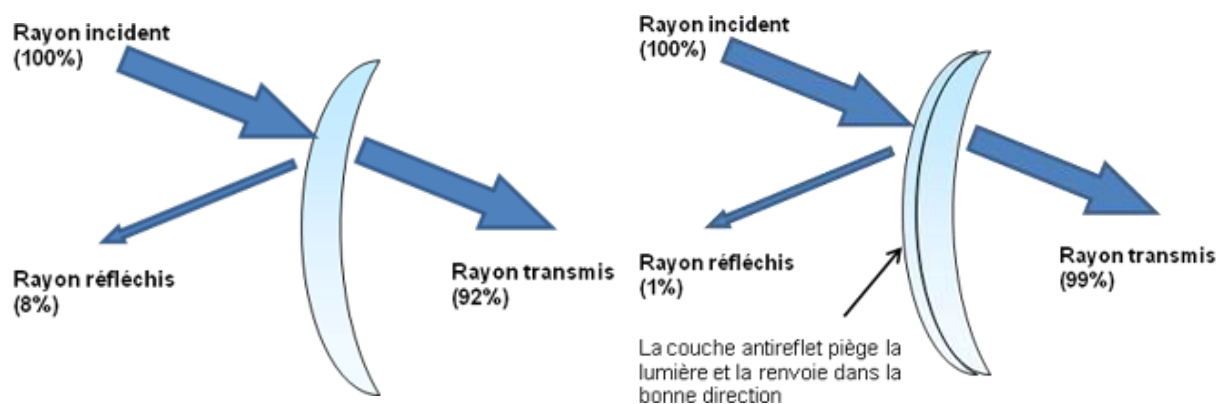


Figure 1. Réduction d'intensité de lumière à travers d'une lentille [15].

Le plus évident est l'effet "vitrine" perçu par l'interlocuteur d'un porteur de lunettes : les reflets lumineux qui apparaissent sur des verres non traités font obstacle à la perception du "regard de l'autre", et sont perçus comme gênants et inesthétiques (voir figure 2 A). Mais cet effet est négligeable par rapport aux inconvénients très réels qu'engendrent les réflexions parasites pour le porteur de lunettes [16]. Indépendamment de la source, toutes les réflexions sont considérablement réduites par des revêtements antireflets (voire fig. 2 B).

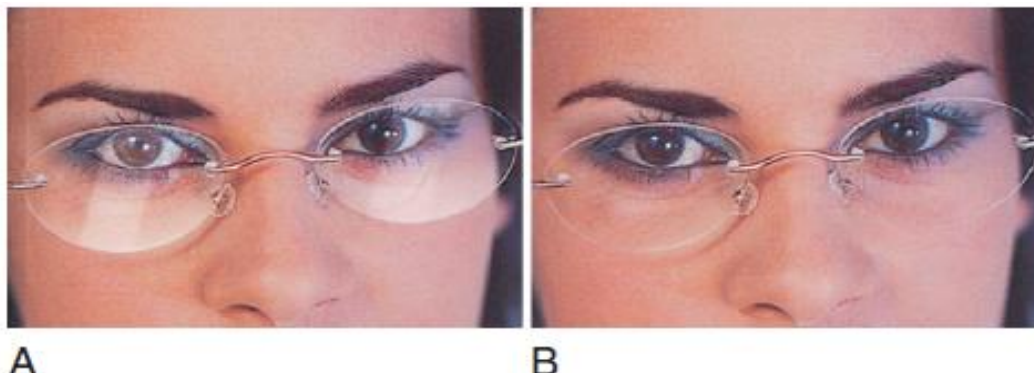


Figure 2. A Effet "vitrine" d'un verre non traité antireflet ; B Revêtement antireflet enlève l'effet «vitrine» sur les lentilles [16].

Le traitement antireflet accentue les contrastes. Il n'est pas facile de démontrer les contrastes, mais il est possible de se procurer des tableaux comme l'échelle de Snell où la taille des lettres reste la même sur chaque ligne successive, mais où la couleur pâlit pour permettre de voir la différence avec et sans traitement antireflet.

Alors, le traitement antireflet a pour but d'augmenter la transmission et par conséquent le confort d'utilisation. Il supprime au maximum les reflets provenant de la réflexion de la lumière sur les dioptries d'une lentille. Il permet d'augmenter le contraste des images et participe au gain d'acuité. En plus, l'effet d'un tel traitement est donc double: la transparence du verre augmente et l'antireflet met en valeur les yeux de la personne.

### 2.1.3 Principe du traitement antireflet

Les traitements antireflets sont réalisables grâce au système ondulatoire de la lumière et en utilisant le phénomène des interférences lumineuses. Le principe du traitement antireflet consiste à déposer sur le verre nu une couche d'un produit avec un indice de réfraction différent de celui du verre. Le rayon incident est partiellement réfléchi sur la couche déposée, puis partiellement réfléchi sur le verre. L'objectif antireflet est atteint lorsque les deux rayons réfléchis sont en opposition de phase (fig. 3): ça nous permet de supprimer les reflets (en faisant interférer les rayons – qui doivent à la fois être en opposition de phase et de même amplitude). Ainsi, les intensités lumineuses seront nulles. Pour éliminer la réflexion résiduelle, on joue sur les interférences des couches. On utilise aussi dans ce cas le «principe de destruction d'interférences» (on dit que l'interférence est “constructive” si elle est obtenue lorsque les ondes ont la même position sur l'axe des x – on dit qu'elles sont en phase et l'interférence est “destructive” si les amplitudes s'annulent – on dit que les ondes sont en opposition de phase) [17].

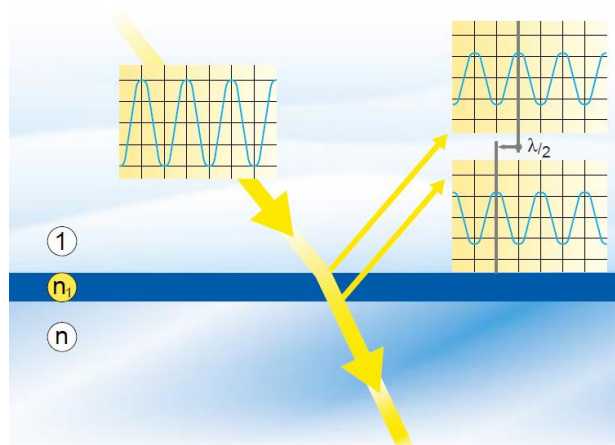


Figure 3. Schéma de principe de l'antireflet [18].

### 2.1.4 Lentilles ophtalmique en verre et en plastique

Les propriétés des couches minces sont fortement conditionnées par celles du substrat sur lequel elles sont déposées. Il existe deux familles bien distinctes en ce qui concerne la composition des verres: les verres minéraux et les verres organiques.

Le verre minéral (le matériau qui constitue les carreaux des fenêtres, par exemple) est dur et cassant aux températures habituelles (aux alentours de 20°C), mais lorsqu'il est chauffé il devient visqueux. Il est d'ailleurs obtenu grâce à la fusion des différents ingrédients (haute température, de l'ordre de 1500°C). Ces ingrédients sont principalement l'oxyde de silicium qui représente environ 65% du matériau mais aussi des oxydes de sodium, potassium, calcium, baryum, plomb, ou titane (qui augmente l'indice de réfraction). La possibilité de ramollir le verre minéral par simple chauffage permet une mise en œuvre aisée: il est facilement moulé, à l'état visqueux puis refroidi et ensuite poli pour obtenir une surface lisse et transparente.

Les verres organiques sont principalement constitués des éléments carbone et hydrogène, au même titre que les matériaux constituant les tissus vivants. Plus précisément, le matériau de base constituant les verres organiques est un polymère. Dans la très grande majorité des cas, le matériau organique de base utilisé pour la fabrication des verres correcteurs est le CR 39. Ce polymère fut découvert dans les années 1940 par des chimistes de la Columbia Corporation qui étudiaient toute une série de polymères. L'un d'eux, auquel ils avaient donné le nom de Columbia Resin n°39 (en abrégé CR 39) a été par la suite utilisée dans le domaine civil pour la fabrication de verres de lunettes à la fin des années 50. Ce polymère est dit thermodurcissable, c'est-à-dire que contrairement à d'autres polymères organiques, il ne ramollit pas lorsqu'il est chauffé ; au contraire, il devient plus dur. Ce matériau s'est imposé parce qu'il répond bien aux exigences des fabricants et des porteurs de lunettes: propriétés optiques proches de celles du verre minéral (indice de réfraction proche de 1,5); parfaite transparence; légèreté (faible densité); bonne résistance aux chocs.

Alors, il existe des différences entre les lentilles en plastique et les lentilles en verre lesquelles le concepteur doit considérer. La première différence est que les plastiques ont un grand changement de dimension avec la température et un grand changement des constantes optiques avec la température. L'autre différence majeure est que, tandis que les plastiques sont beaucoup plus résistants aux impacts que le verre, leur résistance aux rayures et à la déformation est beaucoup plus faible que celle du verre. Cependant, il y a des revêtements et traitements de surface qui ont été utilisés pendant plus d'un demi-siècle qui améliorent considérablement la résistance à la rayure. En raison de ces limitations, la plupart des applications pour les plastiques dans les éléments optiques sont des optiques de précision faible [19].



Donc, plusieurs caractéristiques propres aux polymères ont imposé la mise au point de traitements spécifiques pour le verre organique. Les deux exemples suivants l'illustrent parfaitement: si le verre minéral peut être chauffé jusqu'à 300°C, en revanche il est impossible de porter les matières organiques au-delà de 100°C: elles jaunissent puis se décomposent très rapidement. Or le fluorure de magnésium  $\text{MgF}_2$ , matériau idéal grâce à son très bas indice de réfraction, et universellement employé pour traiter le verre minéral, devient friable et non adhérent dès qu'il est déposé en dessous de 200°C : le traitement du verre organique requiert alors des empilements plus complexes, dont les couches à bas indice sont constituées de silice, et dont la durée de fabrication est plus longue.

Le coefficient de dilatation thermique du verre organique est environ 20 fois supérieur à celui des matériaux utilisés pour les couches minces, entraîne l'apparition de contraintes de cisaillement à l'interface, et il peut en résulter des craquelures, voire des décollements de la couche, lorsque le verre traité est soumis à des chocs thermiques (chaufferette de montage, séjour sur le tableau de bord d'une voiture au soleil). Aussi il faut contrôler la température de surface des verres, pendant le dépôt des couches, avec une plus grande précision que lors du traitement des verres minéraux, par exemple avec un thermomètre à rayonnement infrarouge appelé "pyromètre optique".

Le bris et les rayures sont la première préoccupation des gens à propos des lentilles d'aujourd'hui. Les lentilles en plastique, de par leur nature, résistent mieux au bris que les lentilles en verre. De plus, la technologie de fabrication des matériaux en plastiques est plus économique que pour les verres minéraux. Donc, les lentilles de plastique remplacent les lentilles de verre pour applications ophtalmiques. Aujourd'hui, le pourcentage de lentilles en plastique est plus de 90% dans les pays développés, et déjà environ 60% dans les marchés émergents.

## 2.2 Techniques de fabrication de couches minces antireflets

### 2.2.1 Dépôt par évaporation

Une grande variété de techniques et de matériaux sont utilisées pour produire ces couches superficielles. La technologie de fabrication du traitement antireflet consiste à empiler des couches minces, dont les propriétés conditionnent la nature des matériaux à utiliser : l'indice de réfraction spécifié, la transparence absolue, ainsi que la méthode mise en œuvre pour obtenir la configuration requise: l'épaisseur constante de très grande précision, l'adhérence aussi forte que possible sur le verre, la face extérieure aussi polie que le verre, etc. [19].

Il existe quelques techniques principales qui sont utilisées pour la fabrication de couches antireflets : le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la pulvérisation magnétron, le dépôt de couche par voie sol-gel, l'évaporation avec assistance ionique. Aujourd'hui il y a une tendance d'utiliser l'assistance de plasma ou de faisceau d'ions grâce à leur avantage [9-11] : cette technique est applicable aux dépôts des couches dures et antireflets ; la flexibilité dans le choix des matériaux; des matériaux mixtes – combinaison des matériaux organiques et inorganiques; cette technique peut offrir des taux élevés de dépôt.

L'évaporation est l'un des trois méthodes principales de fabrication des couches minces par le procédé de dépôt physique en phase vapeur (physical vapor deposition - PVD). Le terme « dépôts physiques » se réfère au mécanisme physique de génération des espèces constituant un dépôt à partir de la source, c'est-à-dire les atomes et les molécules dans les dépôts atomistiques. Le dépôt physique consiste de trois étapes nécessaires à la formation d'un dépôt en couche mince [19] :

- 1) création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atome ou des molécules ;
- 2) transport de ces espèces de la source vers le substrat ;
- 3) dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Les espèces qui constituent un dépôt atomistique se trouvent initialement dans une source du matériau utilisé pour le dépôt, qui peut être un solide, un liquide ou un gaz. La morphologie de la source ne joue pas un rôle important : peu importe si la source est une poudre, un fil ou un barreau, c'est seulement sa composition chimique et la distribution interne des éléments qui déterminent la composition du dépôt. Cette distribution doit être suffisamment homogène pour qu'un dépôt condensé sur un substrat ait la composition chimique et l'homogénéité désirée [25].

Une source solide libère les espèces par évaporation sous action d'un :

- 1) chauffage électrique qui peut être direct (si le solide est conducteur) ou indirect ;
- 2) chauffage par arc électrique ;
- 3) bombardement électronique ;
- 4) bombardement ionique (pulvérisation) ;
- 5) bombardement photonique (ablation laser - PLD).

La source devient liquide lorsque sa température dépasse le point de fusion. L'atome (ou la molécule) évaporé quitte la surface et se déplace ensuite en ligne droite. Dans la majorité des cas, la pression dans la cloche d'évaporation est suffisamment basse pour que la distance source – substrat soit inférieure au libre parcours moyen dans la cloche. Les atomes du matériau évaporé ne subiront donc pas de collisions avec les atomes ou les molécules du gaz résiduel [19]. De plus la vitesse d'évaporation augmente avec la différence entre la pression de vapeur de la source et la pression ambiante. C'est pourquoi le dépôt a lieu dans une enceinte sous vide, sous pression typique de  $10^{-4}$  Pa mais pour obtenir les dépôts très purs on applique parfois un vide de  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  Pa. Ce vide est atteint avec un système de pompe à diffusion et une pompe turbomoléculaire [20].

Pour rendre une épaisseur homogène, il faudrait utiliser plusieurs sources ou appliquer un mouvement de rotation et un mouvement de translation par rapport à la source [20]. De plus, l'angle entre la source d'évaporation et la surface du substrat est important. Les dépôts faits sur des substrats positionnés aux angles faibles présentent des structures fibreuses et peu adhérentes. Les dépôts réalisés à des pressions trop élevées (mauvais vides) sont peu adhérents, souvent amorphes. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [19].

Pour évaporer des métaux ou des isolants on utilise des sources d'évaporation chauffées par bombardement électronique (canons à bombardement électronique). Un schéma d'installation typique d'évaporation est montré sur la figure 4. Une source est chauffée par faisceau d'électrons et les atomes s'évaporent de la surface.

Le chauffage par bombardement électronique présente les avantages suivants [19, 20] :

- 1) l'importante densité de puissance qui résulte de la focalisation facile du faisceau d'électrons sur une petite surface et qui donne une grande vitesse d'évaporation ;
- 2) le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi par eau, ce qui élimine les problèmes dûs aux contaminations par le creuset.

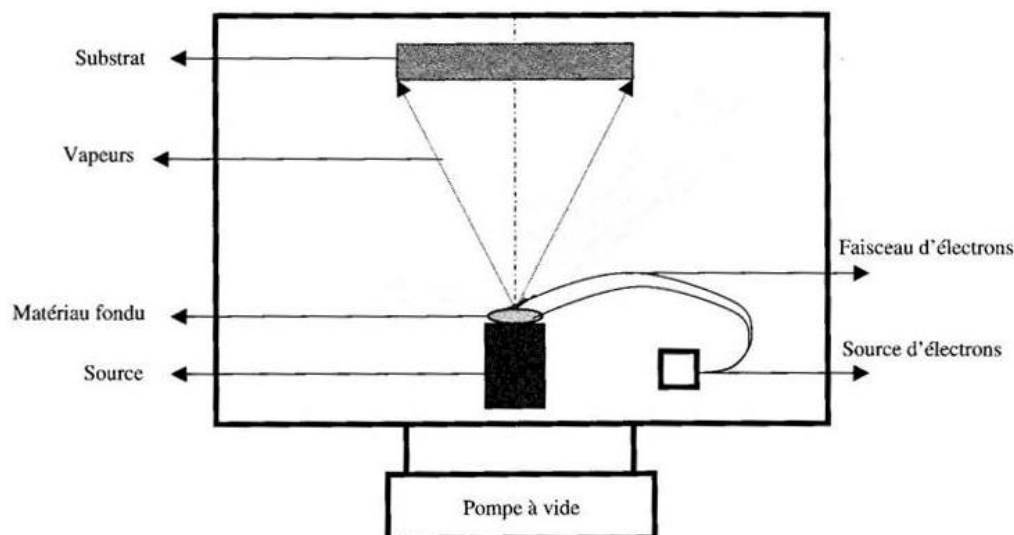


Figure 4. Schéma d'une installation sous vide par bombardement électronique [20].

Les canons d'évaporation à bombardement électronique sont de deux types principaux : thermique et à plasma. L'exemple d'un canon thermique est montré schématiquement sur la figure 5. Dans ce type de canon, la source d'électrons est un filament de tungstène qui est à la température proche de celle de fusion. Le faisceau est ensuite accéléré dans un champ électrique entre la cathode et l'anode et focalisé par des lentilles électrostatiques et électromagnétiques.

L'utilisation du canon thermique signifie aussi qu'on ne peut pas utiliser une pression au-dessus de  $10^{-3}$  Torr car, d'une part, le faisceau d'électrons se disperserait à la suite de collisions avec les atomes des gaz résiduels, d'autre part, la durée de vie du filament serait anormalement courte par la suite du bombardement de ce filament par des ions [19].

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset refroidi par eau ; le filament n'est pas en vue directe du matériau et donc ne peut pas le contaminer, ni être contaminé par un premier matériau lorsqu'on passe à un second. Ce type de canon peut être équipé d'un ou plusieurs creusets, ce qui

permet d'évaporer divers matériaux en succession sans avoir à casser le vide pour changer la charge du canon [19].

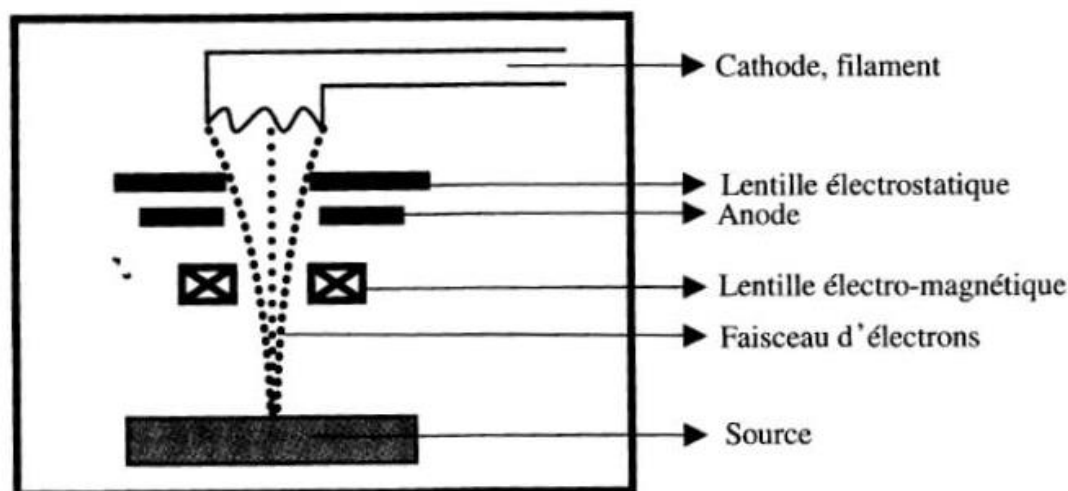


Figure 5. Canon thermique à électrons [20].

Cependant, lors du dépôt par évaporation on peut rencontrer des nombreux problèmes : ce qui caractérise peut-être le plus ces couches est l'apparition de zones désordonnées, à plus faible densité. Une telle microstructure de couche présente de différents problèmes pendant la formation des couches minces. Pour éviter ces problèmes on utilise les techniques modernes de dépôts, par exemple, l'évaporation avec assistance ionique.

### 2.2.2 Évaporation avec assistance ionique

Pour mieux comprendre la nécessité de bombardement ionique lors de croissance des couches minces il est important de regarder, premièrement, la microstructure des couches formées. Une telle microstructure détermine les différentes propriétés des couches déposées. La microstructure des couches minces est une fonction de plusieurs paramètres dont les plus importants sont la température du substrat, la pression et la nature du gaz résiduel et l'angle d'incidence des atomes arrivant sur la couche en cours de croissance.

L'un des travaux qui ont permis de lier la microstructure d'une couche mince à la température du substrat a été réalisé par Movchan et Demchishin [1]. Ils sont à l'origine du modèle dit Modèle de

Zone Structural (Structure Zone Model – SZM). Ce modèle a été proposé à l'origine pour l'évaporation des métaux et il représente des zones de structure (fig. 6) qui passent progressivement d'une structure ouverte, mal définie, à des formes cristallines colonnaires, puis à des grains très serrés lorsque la température du substrat s'approche de la température de fusion du matériau de la couche mince [1].

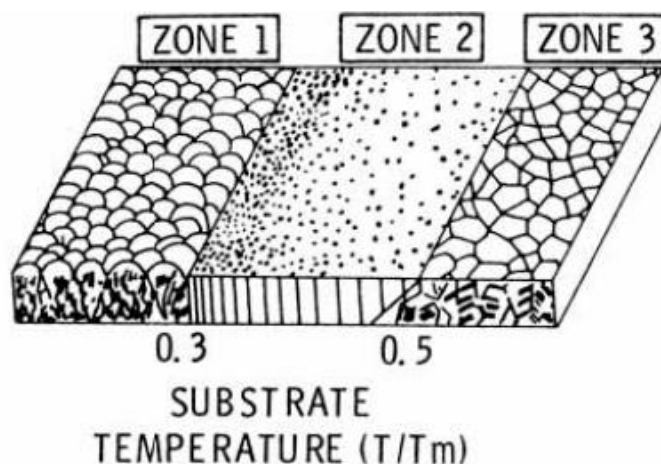


Figure 6. Diagramme de Movchan-Demchishin [1].

Le diagramme de Movchan-Demchishin néglige l'apport d'énergie par l'atome condensant. Cette approximation est valable pour l'évaporation. Pour les autres techniques de dépôts, avec l'assistance ionique ou plasma, la pulvérisation, cet apport d'énergie n'est plus négligeable. Leur énergie à l'arrivée dépendra du degré de thermalisation qu'ils auront subi pendant le transport. Thornton [2] a intégré la pression dans un diagramme tri-dimensionnel de la structure en fonction de la température du substrat et de la pression et qui porte son nom (fig.7) [2]. Mais les mécanismes de croissance étant les mêmes quelle que soit la technique de dépôt choisie et les similitudes sont fortes. Dans les deux cas, les matériaux concernés sont cristallisés puisqu'avec un matériau amorphe, aucune structure n'est visible. Dans ces modèles, en fonction du couple pression/température, différentes structures, allant de gros grains à de fines colonnes, peuvent donc être obtenues (fig. 6-7).

Dans ce modèle, la zone 1 correspond à une structure colonnaire fine. La zone T est une zone de transition où la croissance est fortement soumise à une compétition de croissance entre grains. La zone 2 est formée de colonnes épaisses alors que la troisième zone est constituée de gros grains équiaxes [21].

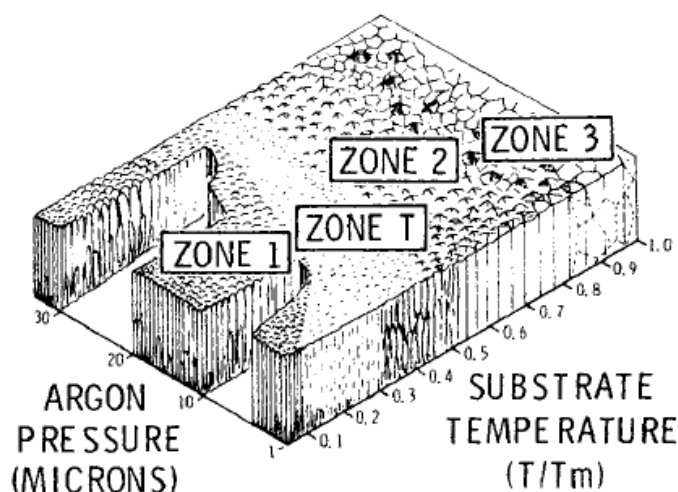


Figure 7. Diagramme de Thornton [2].

On peut noter ici les travaux d'Anders qui modifie le diagramme de Thornton en remplaçant le rapport  $T/T_m$  par la température  $T^*$  et la pression par l'énergie  $E^*$  [3] (fig. 8).  $T^*$  prend en compte le rapport précédent et la déviation de la température due à l'énergie potentielle des atomes arrivant sur la surface.  $E^*$  est une énergie normalisée décrivant les mouvements des atomes et le chauffage, due à l'énergie cinétique du flux. Un axe  $z$  est ajouté représentant  $t^*$ , la variation d'épaisseur de la couche sous l'influence de la densification. L'énergie des atomes est donc un paramètre primordial pour la structure de la couche. Mais encore une fois ces modèles prédisent la structure finale mais non les mécanismes.

Cependant, des idées générales sur les mécanismes de formation de la structure de la couche mince on peut trouver dans les travaux de Müller [4-5, 22-23]. Selon les résultats des simulations des croissances des couches minces de Müller, on peut voir les microstructures de zone 1: la croissance se fait en colonnes coniques avec une surface en forme de dôme séparées par des zones de vide intercolonnaires ce que correspondre à la zone 1 du diagramme de Movhan-Demchishin ou de Thornton. Cependant, en utilisant l'assistance ionique la microstructure

devient plus dense, ce que nous observons sur la figure 9.2). Alors, l'un des buts de l'assistance ionique du dépôt est de changer la structure des couches minces.

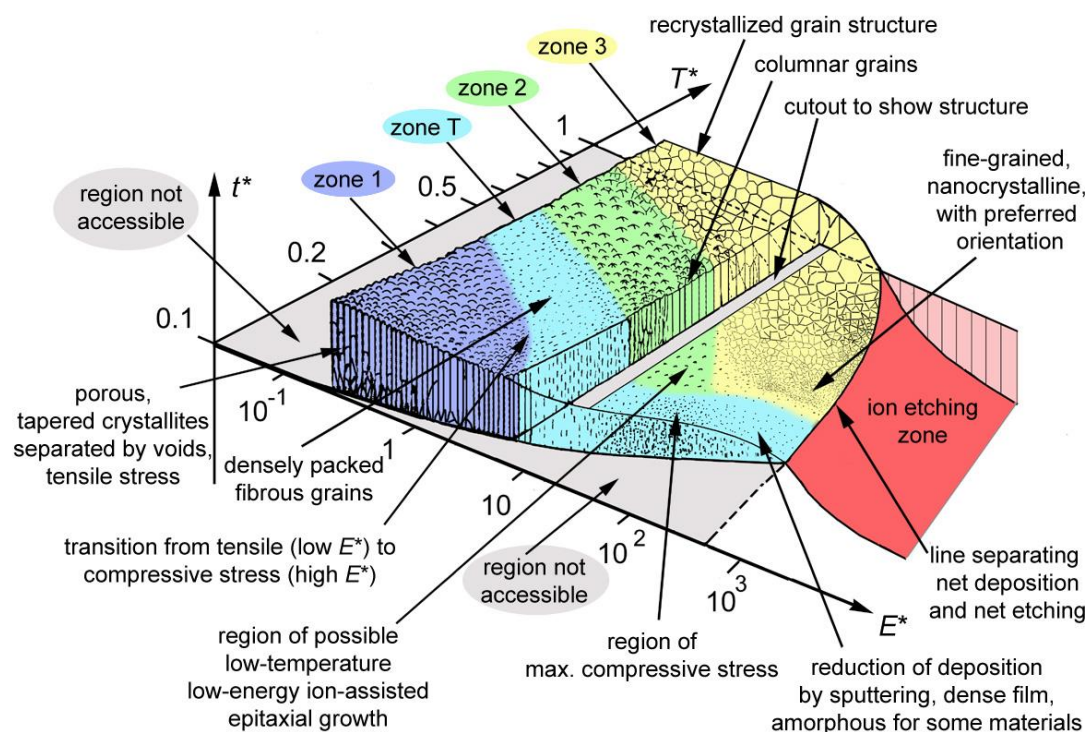


Figure 8. Diagramme d'Anders [3].

Cependant, le mécanisme de la densification de la couche mince on peut ainsi décrire en utilisant du modèle balistique de Müller [4]. Ce modèle balistique de densification suggère que la densification de la couche est due à l'introduction d'atomes auto- interstitiels formés au cours du bombardement (fig. 10). Lorsque la vapeur se condense à la surface, les ions incidents frappent les atomes du cible (1,2) à la surface ou près et les conduisent dans la cible. Quelques atomes (3) pourraient quitter la surface comme les atomes pulvérisés. Pour les autres atomes (4), le transfert d'énergie peut être trop petit pour laisser leurs places. Cela conduit à une mobilité accrue des pores qui bloque le mécanisme de formation des " microfissures " sur la surface de la couche mince en croissance, ce qui augmente la densité des couches minces déposées avec l'assistance ionique. En même temps, malgré les travaux expérimentaux, ainsi que des modèles théoriques et



des résultats des simulations, le mécanisme physique de la densification des couches minces déposées n'a pas encore complètement compris.

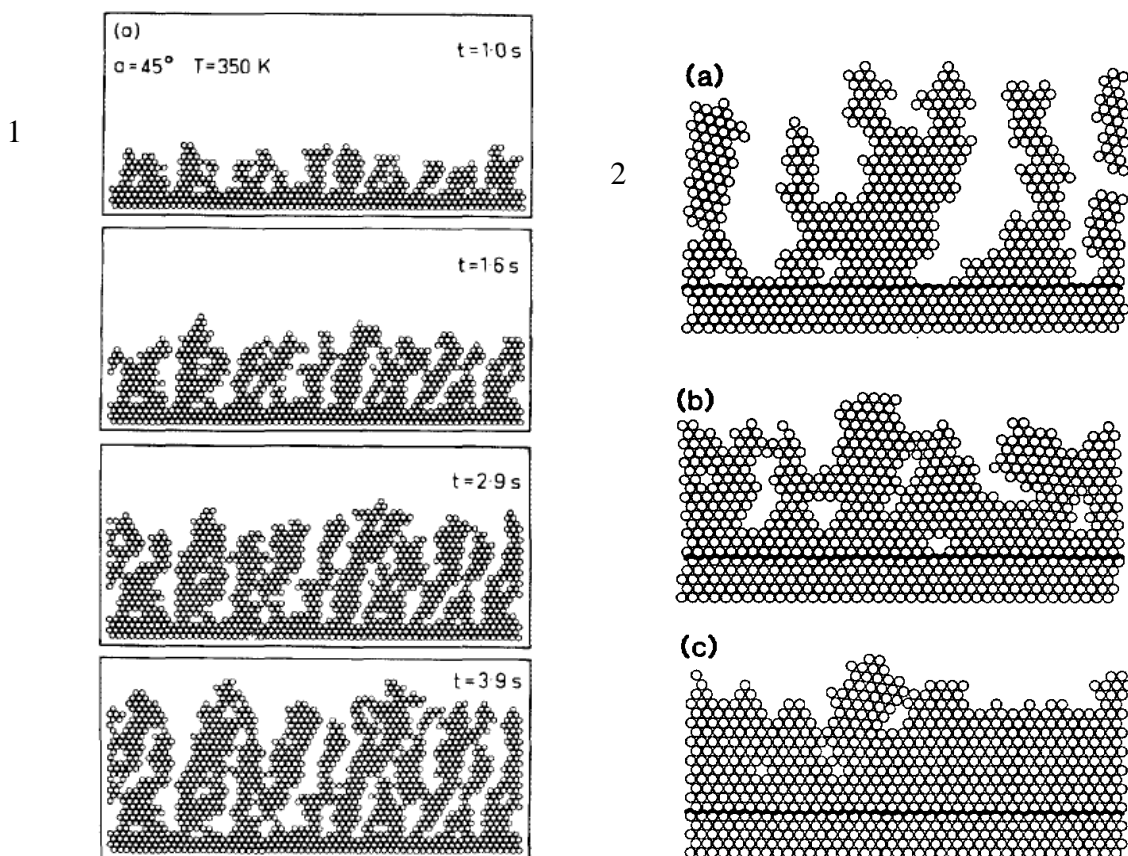


Figure 9. Microstructures différentes d'une couche mince pendant la croissance : 1) sans assistance ionique [22]; 2) avec bombardement ionique [23].

Alors, l'assistance ionique tout au long du processus de fabrication est issue de la technologie moderne dans le domaine des traitements sous vide puisque elle améliore beaucoup les propriétés des couches déposées – les couches sont plus lisses, plus homogènes et plus denses.

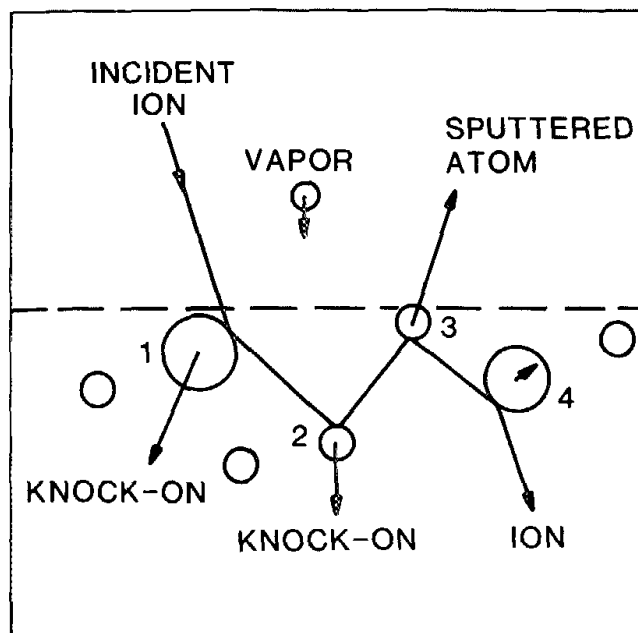


Figure 10. Processus se produisant à la surface d'un film sous l'assistance ionique [4].

### 2.2.3 Impact énergétique: l'énergie par atome déposé

Il a été généralement accepté que l'effet du bombardement ionique sur l'évolution de la microstructure de la couche mince peut être exprimé en termes de l'énergie par atome déposé,  $E_p$ , une approche qui est adaptée pour la technique de dépôt par évaporation avec l'assistance ionique [10-11]. Cet impact énergétique est bien décrit en détail dans la littérature [21], quand les auteurs ont étudié l'effet du bombardement ionique sur la densification des couches minces. On a été proposée, qu'en parlant de la distribution énergétique d'ions, chaque intervalle énergétique peut en réagir séparément. Les auteurs ont montré que le bombardement ionique utilisé dans le dépôt des couches minces assisté par plasma peut conduire à la croissance de couches minces dominé par le dépôt sous-surface dû à la subplantation (l'implantation peu profonde). En parlant de déplacement balistique d'atomes dans l'échantillon, on introduit alors l'énergie par atome déposé pour décrire combien d'énergie ça prend pour déplacer un atome d'un tel matériau.

Diverses approches pour évaluer quantitativement  $E_p$  ont été considérées [21]. En première approximation,  $E_p$  peut être exprimée comme :

$$E_p \cong E_i \frac{\Phi_i}{\Phi_n}, \quad (2.2)$$

où  $\Phi_i$ , est un flux du bombardement ionique ;  $E_i$  est une énergie moyenne d'ions;  $\Phi_n$ , est un flux d'atomes évaporés.

Le flux d'atomes  $\Phi_n$  est donné par l'expression suivante :

$$\Phi_n = R_A \rho \frac{N_{\text{Avogadro}}}{M}, \quad (2.3)$$

où  $\rho$ , est la densité du matériau déposé;  $R_A$ , est un taux de dépôt, Å/s;  $M$ , est la masse molaire du matériau déposé;  $N_{\text{Avogadro}}$ , est une constante d'Avogadro.

On cherche souvent le paramètre  $E_p$  en notion du rapport  $R_i/R_a$ , où  $R_i$  est le taux d'arrivée des ions et  $R_a$  est le taux d'arrivée des atomes :

$$E_p \cong E_i \frac{R_i}{R_a}, \quad (2.4)$$

où  $R_i = \frac{j_i}{e},$

où  $j_i$ , est la densité du courant d'ions ;  $e$ , est une charge d'électron.

En pratique, nous avons utilisé ces formes pour les taux  $R_i$  et  $R_a$  [27]:

$$R_i = \frac{j_i}{1,602 \cdot 10^{-19}}, \text{ en atomes}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

$$R_a = \frac{R_A \cdot \rho \cdot N \cdot 10^{-8}}{1,66M \cdot 10^{-24}}, \text{ en atomes}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

où  $j_{i,,}$  est la densité du courant d'ions,  $\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $N_i$  est un nombre d'atomes dans la molécule étudiée.

## CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Le présent chapitre décrit en détail les méthodes et les appareils de fabrication des couches minces et de leur caractérisation.

### 3.1 Système de dépôt

Les couches minces de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  ont été fabriquées par évaporation avec l'assistance ionique dans un système pilote BOXER Pro (Leybold Optics [28], figure 11 a). La chambre est faite en acier inoxydable électropoli et elle contient des raccords à brides pour les différents composants. La connexion de support des pompes turbomoléculaire et mécanique (à rotation) est située à l'arrière de la chambre. À l'aide de bobines de tuyaux soudés à l'extérieur, la chambre peut être refroidie ou chauffée. L'évaporateur à faisceau d'électrons est placé au milieu de la chambre (fig. 11 a). La source d'ions à effet Hall (EH-1000, Kaufman & Robinson Inc.) a été utilisée pour l'assistance ionique au cours de la croissance des couches minces [24].

Le principe de dépôt est le suivant : le matériau de revêtement est évaporé à l'aide d'une source d'évaporation appropriée (évaporateur). Un substrat est monté dans un support de substrat (porte-substrat) qui est en rotation pendant le dépôt. Lorsque la matière évaporée entre en contact avec une surface du substrat, elle forme une couche mince avec une épaisseur uniforme. Pour contrôler et améliorer les qualités des couches minces, l'une des solutions consiste à apporter de l'énergie au travers d'un bombardement ionique de la couche mince en cours de dépôt. Ce bombardement ionique est réalisé sous forme de faisceau ionique énergétique (qui est dirigé vers la couche en croissance) à l'aide d'un canon à ions EH-1000 (fig. 11 b). Cette technologie de dépôt est appelée Ion Assisted Deposition (IAD).

### 3.2 Évaporateur à faisceau d'électrons

Dans le réacteur BOXER Pro on a installé l'évaporateur à faisceau d'électrons (High Performance Evaporator HPE 6, fig. 12, Leybold Optics). L'évaporateur HPE 6 comprend quelques creusets intérieurs, conçus pour recevoir un matériau à évaporer, et est équipé par un moteur qui fait tourner les creusets (fig. 12). Le matériau de dépôt est chauffé par un faisceau d'électrons sous des conditions de vide jusqu'à ce qu'il s'évapore. La déviation du faisceau

d'électrons est de  $270^\circ$  sur le plan perpendiculaire au niveau du creuset. Cet angle offre la protection maximale pour longue durée de vie de la cathode. L'évaporateur HPE 6 a une puissance maximale de 6 kW avec le courant de cathode maximale de 32 A. Les matériaux de revêtement ayant une mauvaise conductivité thermique sont évaporés seulement localement, au niveau du point de contact du faisceau d'électrons [31].

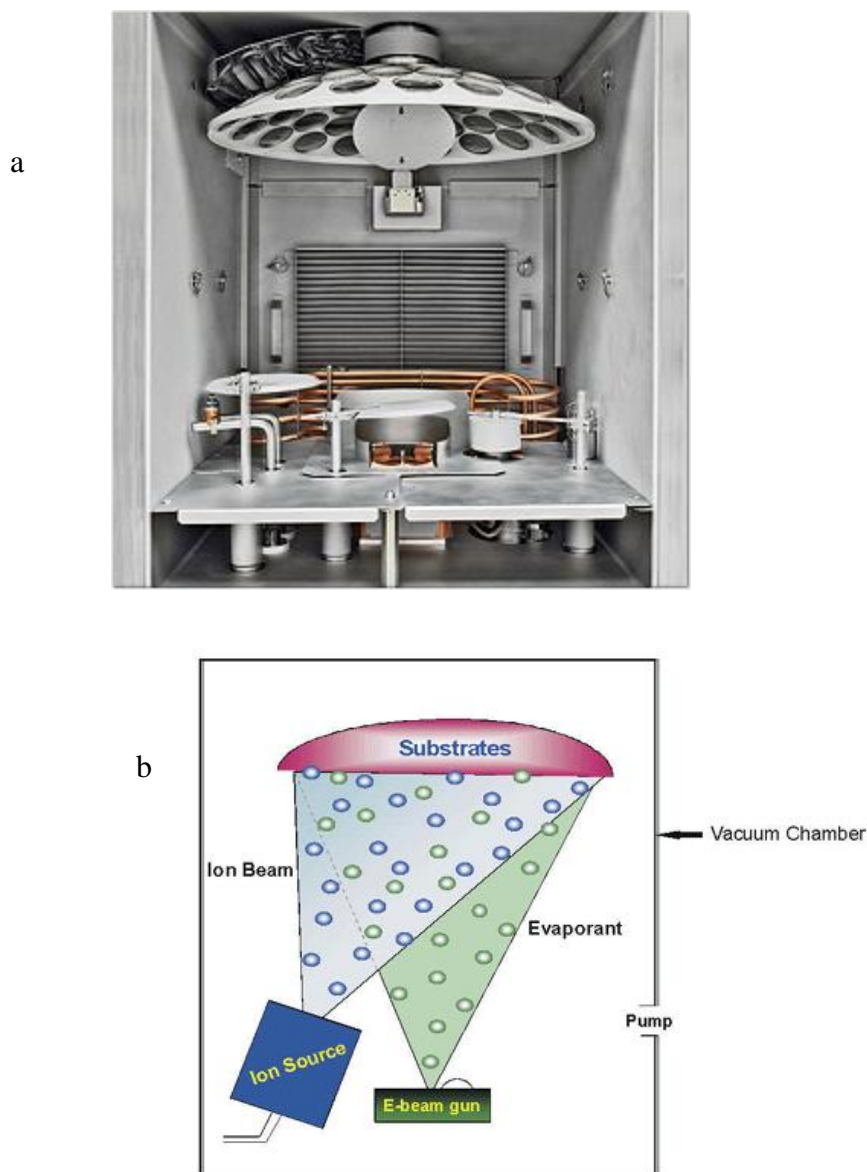


Figure 11. a) La configuration de la chambre interne de la chambre de traitement de l'installation industrielle BOXER Pro, créée par Leybold Optics [28]. b) Schémas de procédé de dépôt par évaporation avec l'assistance ionique [24, 30].

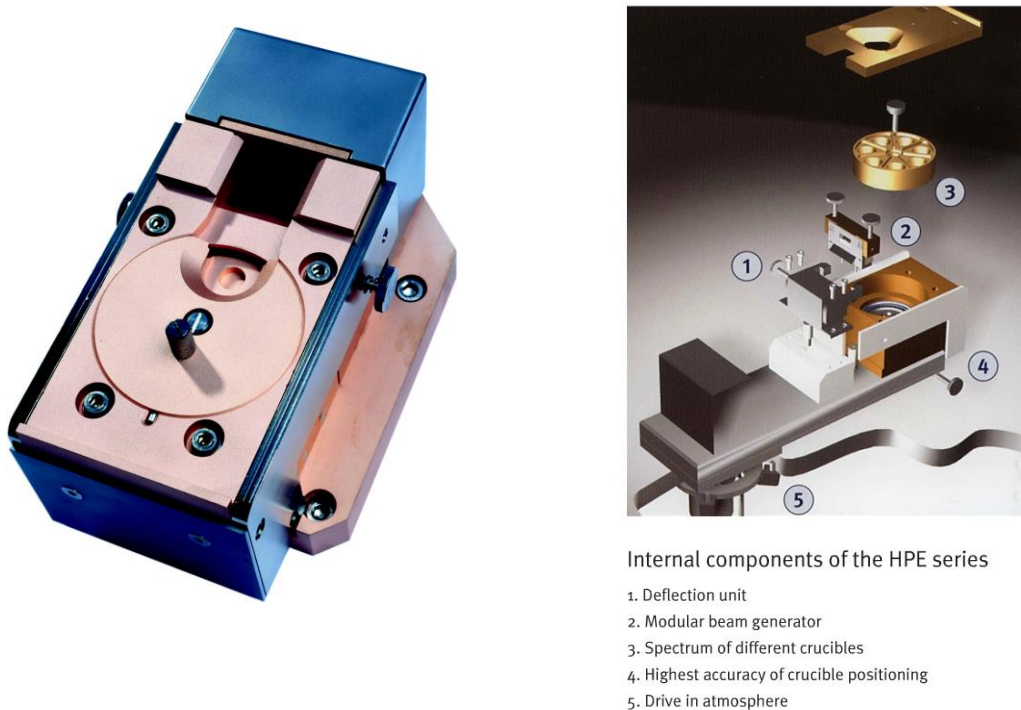


Figure 12. Évaporateur à faisceau d'électrons HPE 6 [31].

### 3.3 Source d'ions à effet Hall EH-1000

La source d'ions à effet Hall EH-1000 (Kaufman & Robinson Inc.) [29] présente l'intérêt de produire des courants ioniques de forte intensité et à faible énergie ( $\leq 100\text{eV}$ ) pour IAD. Elle est compatible avec une grande variété de gaz actifs et inertes.

Le schéma d'alimentation de la source d'ions est présenté à la figure 13 a. L'émission d'électrons de la cathode est contrôlée par l'alimentation de cathode, les trois autres variables étant la tension de l'anode, le champ magnétique et le débit du gaz injecté. Un ampèremètre mesure le courant  $I_c$  de l'émission d'électrons de la cathode.

Le schéma du fonctionnement de la source d'ions est présenté à la figure 13 b. Les atomes neutres, ou molécules, du gaz à ioniser sont introduits dans la source (référence 1). Les électrons émis par la cathode chauffée (référence 2) suivent les lignes du champ magnétique (référence 3) jusqu'à la zone de décharge et y entrent en collision avec les atomes neutres (référence 4). Un certain nombre de ces collisions produisent des ions (référence 5). Le mélange d'ions et

d'électrons dans la zone de décharge produit un plasma. Car la densité des atomes ou molécules neutres diminue rapidement en aval de l'anode (vers la cathode) la plupart des collisions ionisantes avec les neutres se produisent dans la région entourée par l'anode [29].

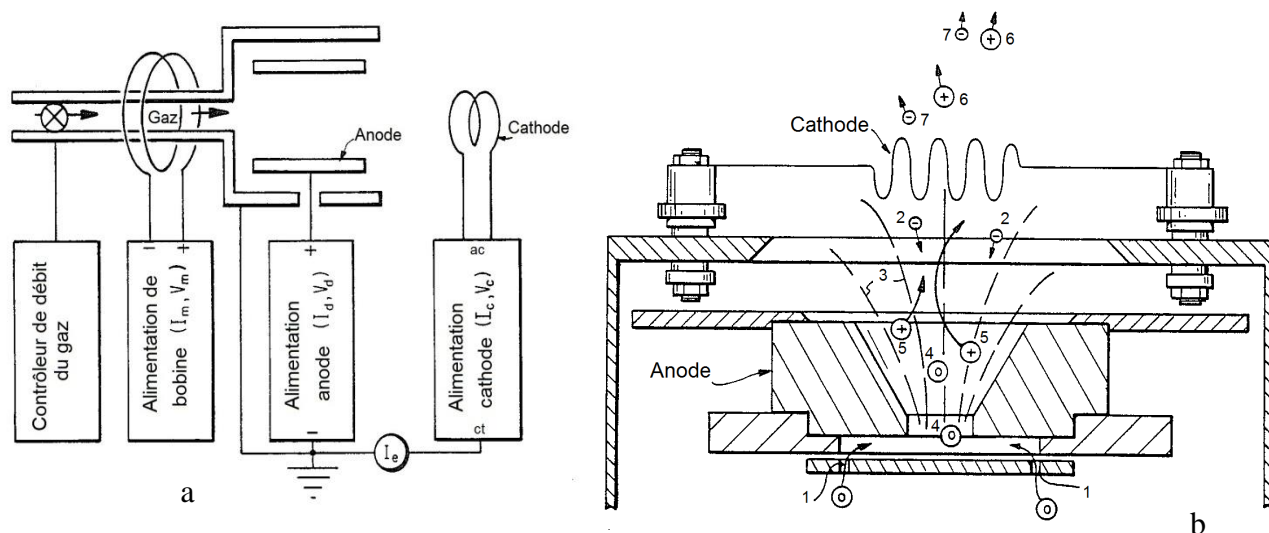


Figure 13. a) L'alimentation d'une source d'ions à effet Hall; b) Les processus dans une source d'ions à effet Hall [29].

Les ions ainsi formés sont accélérés axialement vers la cathode. Les ions (référence 6) quittent donc la source selon une grande variété de trajectoires et forment un faisceau divergent. Ce faisceau est neutralisé par le courant électronique important (référence 7) qui se trouve mêlé au faisceau d'ions. Ce courant d'électrons provient de l'excès d'émissivité de la cathode. L'analyse du processus de décharge a indiqué que la neutralisation doit être obtenue lorsque le courant d'émission de la cathode est approximativement égal au courant d'anode [29].

Les paramètres standard de la source, définis par le constructeur sont les suivants: le courant du faisceau d'ions – de 1 A à 8 A, l'énergie des ions dans le faisceau - de 35 eV à 210 eV, l'angle de divergence de 60°, le débit de gaz - 5-100 sccm, la tension maximale de l'anode 300 V.



### 3.4 Analyseur d'énergie à grilles

L'étude des paramètres du faisceau d'ions est effectuée en utilisant l'analyseur d'énergie d'ions à grilles de type l'analyseur d'énergie à champ retardateur (en anglais: Retarding Field Energy Analyzer – RFEA, Semion, Impedans Ltd.) [31]. Les mesures sur les ions requièrent que les électrons sont supprimés par l'application de potentiels appropriés. Le schéma de l'analyseur d'énergie à champ retardateur est illustré à la figure 14 a. Cet analyseur est une sonde électrostatique à grilles multiples (à trois grilles), qui permet d'analyser séparément les particules de charges positives ou celles de charges négatives. Le principe consiste à capter les particules désirées (les ions positifs) en les triant par l'application d'un potentiel retardé à une grille.

L'analyseur d'énergie d'ions capteur est constitué de trois grilles polarisées à différentes tensions et d'un collecteur. La première grille (figure 14 a), dite « protectrice » a été insérée directement derrière l'orifice d'entrée et était électriquement au même potentiel que l'orifice d'entrée et la plaque d'entrée – au potentiel de référence  $V_0$  (la masse). Elle protège d'une part le plasma des champs électriques internes au capteur et évite, d'autre part, la pénétration du plasma dans l'analyseur. La deuxième grille, dite « répulsive » est polarisée négativement de façon à repousser les électrons. Ce potentiel  $V_1 = -30$  V est suffisant pour repousser les particules de charges opposées, les électrons, à celles que l'on veut analyser – les ions positifs. La troisième grille, dite « discriminatrice » est polarisée à un potentiel variable  $V_2$ . Elle sélectionne les particules en fonction de leur énergie. Cette tension de discrimination  $V_2$  est du même signe que celui des particules à analyser – positive ( $V_2 = 0-300$  V). Pour une tension de discrimination  $V_2$  donnée, seuls les ions qui ont une énergie suffisante ( $E > q \cdot V_2$ ) pour passer cette barrière de potentiel, pourront franchir cette grille et être collectés. Cette grille agit comme un filtre. Le collecteur est polarisé négativement à une tension  $V_c = -30$  V et il recueille les ions qui ont une énergie supérieure à cette barrière de potentiel [32].

En plus de ces grilles, l'analyseur d'énergie est complété par un collecteur devant capter toutes les ions qui franchissent la grille de discrimination. Ce collecteur est polarisé à une tension négative  $V_c$  de quelques dizaines de volts. Les ions incidents sur le collecteur généreront un courant proportionnel au flux incident.

Le diagramme des potentiels est illustré à la figure 14 b et représente notre configuration pour l'analyse des ions.

### 3.5 Évaluation des énergies d'ions

Les ions collectés génèrent un courant proportionnel  $I_{col}$  au flux d'ions incidents. Cette mesure représente la caractéristique ionique  $I_{col}$  en fonction de la tension de discrimination :  $I_{col} = f(V_2)$  (fig. 15). Lorsque  $V_2 = 0$ , tous les ions atteignent le collecteur (au facteur de transmission près). Dès que  $V_2$  s'écarte de cette valeur, seules les ions ayant une énergie cinétique supérieure à  $e \cdot V_2$  seront collectés, d'où l'allure de la caractéristique  $I_{col} = f(V_2)$  décrite dans la figure 20. Le potentiel  $V_2$  a pour unique rôle de fixer le seuil en énergie des ions qui seront collectés. Si  $V_2$  continue d'augmenter, le courant d'ions diminue jusqu'à zéro. Cette valeur de potentiel correspond à l'énergie maximum des ions dans le plasma.

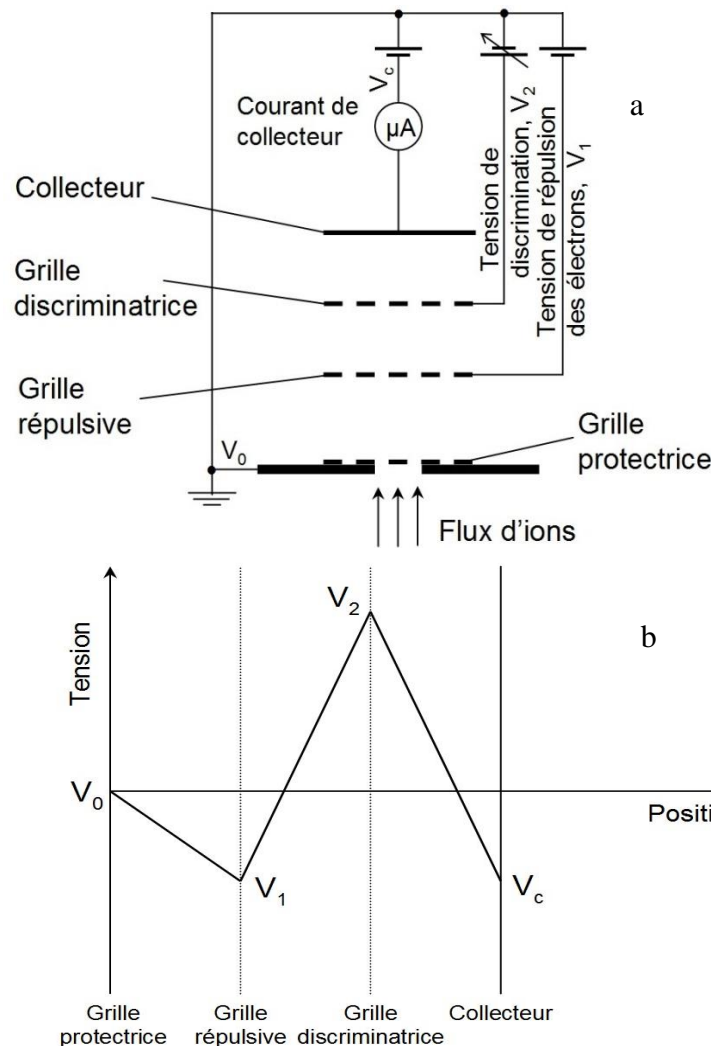


Figure 14. Analyseur à grilles configuré pour analyser les ions : a. Schéma de principe. b. Diagramme des potentiels.

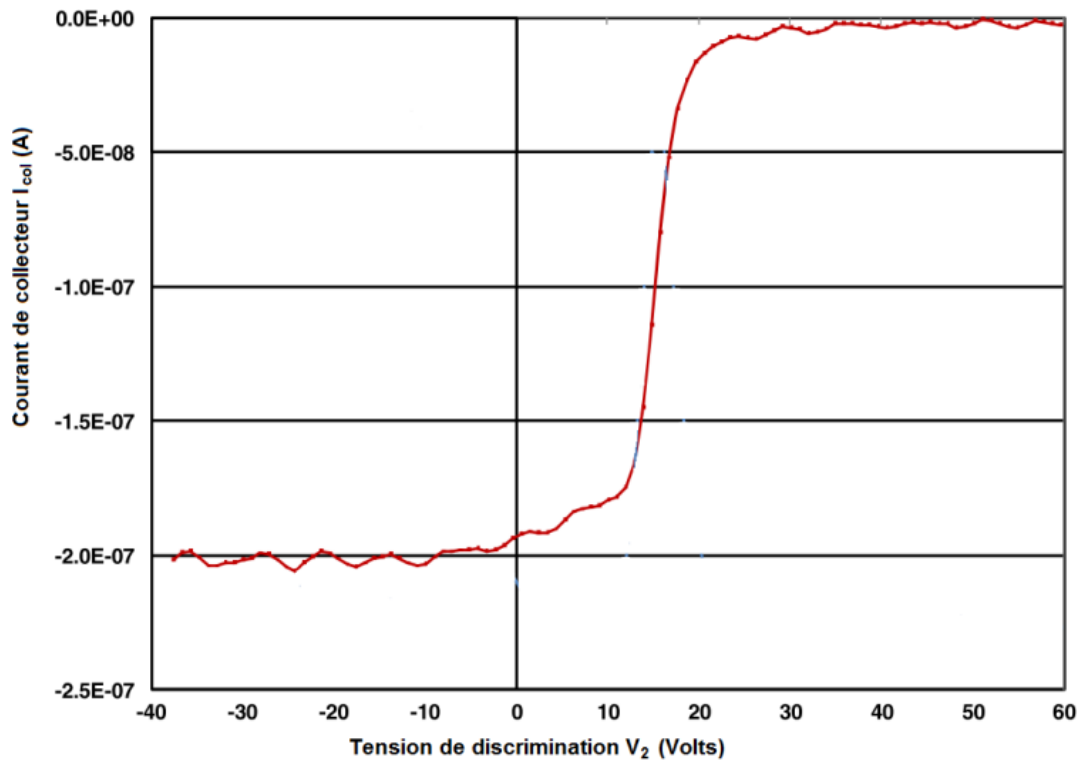


Figure 15. Exemple de la distribution de courant d'ions en fonction de la tension de discrimination.

La dérivée de cette fonction  $I_{col} = f(V_2)$  représente directement la fonction de distribution d'énergies d'ions (Ion Energy Distribution Function – IEDF). La figure 16 présente la dérivée  $dI_{col}/dV_2$  de la courbe de la figure 15. L'énergie est directement montrée en électronvolts sur l'axe des abscisses.

L'énergie moyenne du faisceau d'ions peut être obtenue directement à partir de la distribution d'énergies d'ions (voir fig. 16). L'aire sous la courbe de  $dI_{col}/dV_2$  présente l'énergie totale moyenne  $\langle E \rangle$  du faisceau d'ions et peut être calculée comme

$$\langle E \rangle = \frac{\int \frac{dI_{col}}{dV_2} \cdot E(V) dV}{\int I_{col}(V) dV} . \quad (3.1)$$

La densité  $D$  du courant d'ions peut être estimée à partir du courant  $I_{col}(0)$ . Pour  $V_2 = 0$ , l'analyseur capte tous les ions, tout en repoussant les électrons. La densité de courant d'ions  $D$  peut être calculée par l'expression suivante, où la zone de l'orifice  $A$  et la transmission des trois grilles  $T$  doivent être pris en compte tels que:

$$D = \frac{I_{col}}{T \cdot A}, \quad (3.2)$$

où  $I_{col}$  est le courant d'ions total mesuré sur le collecteur ( $I_{col} = I_{col}(V_2=0)$ ) ;  $T$  est la transmission des trois grilles;  $A$  est l'aire de l'orifice d'entrée.

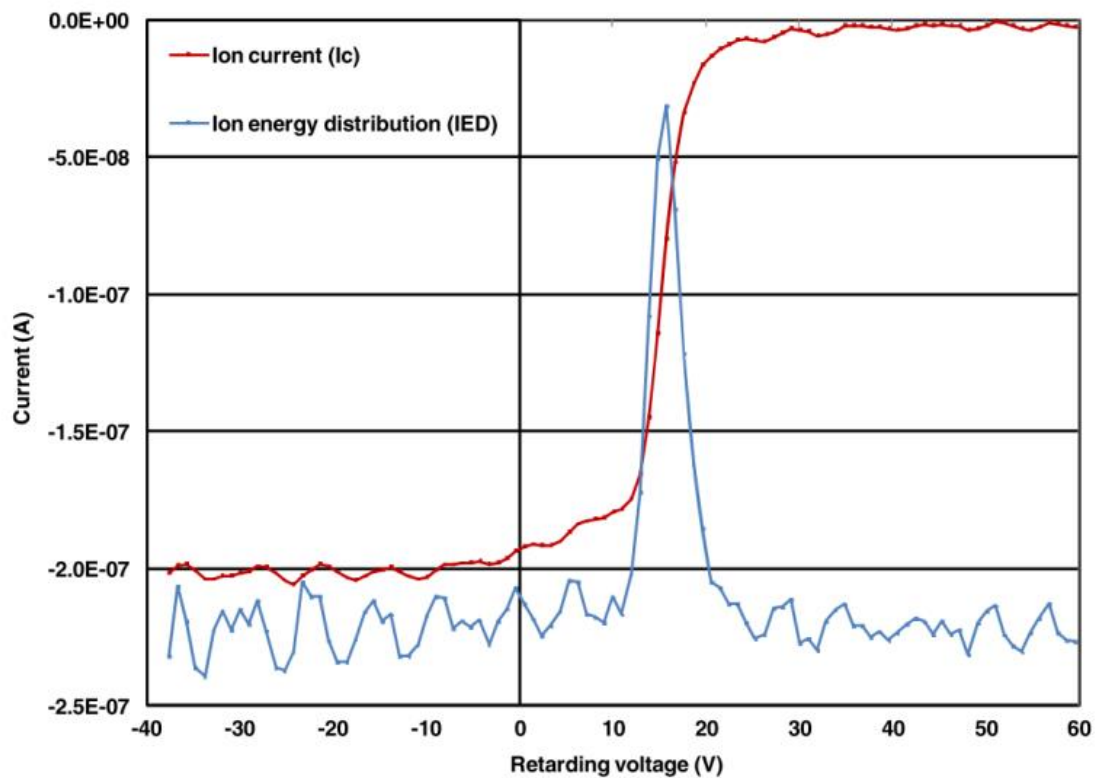


Figure 16. Exemple of the Ion Energy Distribution Function.

Dans notre version de l'analyseur d'ions la première très robuste grille a 25% de transmission, et les deux grilles actives suivantes ont 33% de transmission [31]. En résulte que les grilles réduisent le signal par  $1/4 \cdot 1/3 \cdot 1/3 = 1/36$ . Si nous prenons que l'aire totale de l'orifice est égale à

$1,86 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ , nous pouvons calculer que le coefficient  $1/T \cdot A$  est égal à  $1,94 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2}$ . Alors, à l'aide de ce facteur on peut convertir le courant d'ions en densité de courant d'ions :

$$D = 1,94 \cdot 10^6 \cdot I_{col} . \quad (3.3)$$

Supposons que l'analyseur est situé à la verticale du point O. Lorsqu'on éloigne l'analyseur de l'axe Oy jusqu'à  $90^\circ$  on obtient la distribution angulaire  $D(\theta)$  (voir fig. 17). À partir de  $D(\theta)$  on peut calculer le courant total du faisceau d'ions si nous l'intégrons à travers de la surface totale :

$$I_{total} = \int_0^{\pi/2} 2\pi r \cdot D(\theta) R d\theta = 2\pi R^2 \int_0^{\pi/2} D(\theta) \sin \theta d\theta , \quad (3.4)$$

où  $r$  est le radius de la sphère ;  $R$  est la distance entre la source d'ions et l'analyseur;  $\theta$  est un angle d'orientation par rapport à l'axe Oy.

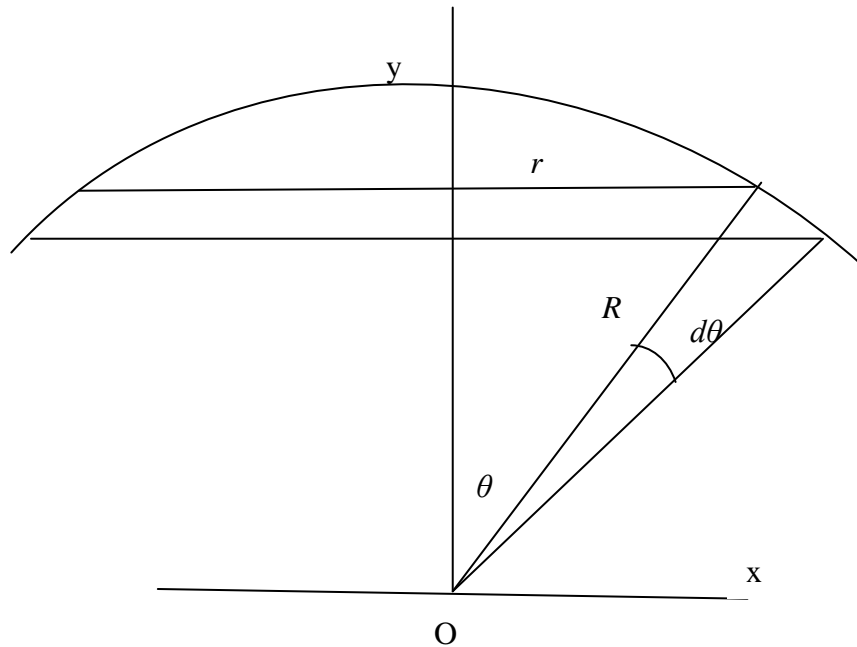


Figure 17. Mesure de la distribution angulaire de la densité du courant d'ions.

### 3.6 Caractérisation des couches minces obtenues

Plusieurs instruments et méthodes ont été utilisés au cours de cette étude afin de caractériser les différentes propriétés des couches minces.

#### 3.6.1 Contrainte mécanique

La contrainte mécanique,  $\sigma$ , a été déterminée à partir des mesures de la courbure du substrat avant et après le dépôt de la couche mince à l'aide d'un dispositif FLX-2900 Flexus (Tencor Corp) utilisant la détection par laser (figure 18). La contrainte mécanique  $\sigma$  a été calculée à partir du rayon de la courbure du substrat à l'aide de l'équation de Stoney [33] :

$$\sigma = \frac{Eh^2}{(1-\nu)6Rt} \quad (3.5)$$

où  $h$  est l'épaisseur du substrat ;  $t$  est l'épaisseur de la couche mince ;  $\frac{E}{(1-\nu)}$  est le module d'élasticité biaxiale du substrat (égale à  $1,805 \cdot 10^{11}$  Pa pour les 100 wafers de silicium) ;  $R$  est le rayon de la différence des courbures et est calculé à partir de cette expression :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}, \quad (3.6)$$

où  $R_1$  est le rayon de courbure du substrat avant le dépôt et  $R_2$  est le rayon après le dépôt.

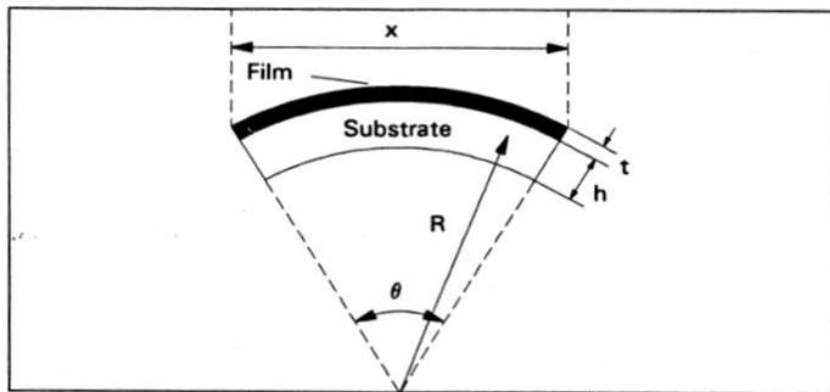


Figure 18. Le substrat de l'épaisseur  $h$ , déformé à rayon  $R$  par une couche mince déposée de l'épaisseur  $t$  [34].

Cet outil a également été appliqué pour évaluer la sensibilité des couches minces à divers conditions environnementales, ce qui a été accompli en déterminant la différence de la contrainte de la couche mince – delta stress  $\Delta\sigma$ , qui représente la différence entre les contraintes mécaniques de la couche minces dans les conditions secs (l’atmosphère d’azote) et dans les conditions humides (dans l’air ambiant). Toutes les mesures ont été effectuées à la température ambiante. L’incertitude de mesure de la contrainte mécanique est 50 MPa.

### 3.6.2 Mesure par ellipsométrie spectroscopique

L’indice de réfraction  $n$ , et l’épaisseur,  $t$ , des couches minces déposées ont été déterminées dans la plage de longueurs d’onde 300-1000 nm en utilisant l’ellipsométrie spectroscopique (RC-02, JA Woollam Company Inc.).

L’ellipsométrie est une technique pour déterminer l’épaisseur et des propriétés optiques  $[(n, k) \text{ ou } (\varepsilon_1, \varepsilon_2)]$  des couche minces. Le principe repose sur l’observation du changement de l’état d’un faisceau lumineux de polarisation après réflexion sur la surface d’un échantillon. L’équation fondamentale de l’ellipsométrie est :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}, \quad (3.7)$$

où  $r_p$  et  $r_s$  sont les coefficients de Fresnel complexes correspondant au système couche(s)/substrat pour la lumière polarisée p- et s- (figure 19), et  $\Psi$  et  $\Delta$  sont les paramètres mesurés par l’ellipsomètre, reliés respectivement à l’amplitude et à la phase de  $r_p$  et  $r_s$ . Après construction d’un modèle optique approprié — substrat, nombre de couches, épaisseur et constantes optiques pour chaque couche, on peut comparer les valeurs de  $\Psi$  et  $\Delta$  fournies par le modèle aux valeurs expérimentales et, par un processus itératif d’optimisation, déterminer les caractéristiques des couches.

L’ellipsomètre RC-02 a été utilisé pour évaluer la sensibilité des films à divers conditions environnementales, ce qui a été accompli en déterminant la différence de l’indice de réfraction de la couche mince,  $\Delta n$ , en mesurant dans les conditions secs (l’atmosphère d’azote) et dans les conditions humides (dans l’air ambiant). Pour la modélisation nous avons utilisé le modèle ellipsométrique de Pole pour le  $\text{SiO}_2$  et le modèle de Tauc-Lorentz pour le  $\text{TiO}_2$  [36]. Toutes les

mesures ont été effectuées à la température ambiante. L'incertitude de mesure de l'indice de réfraction est de 1%.

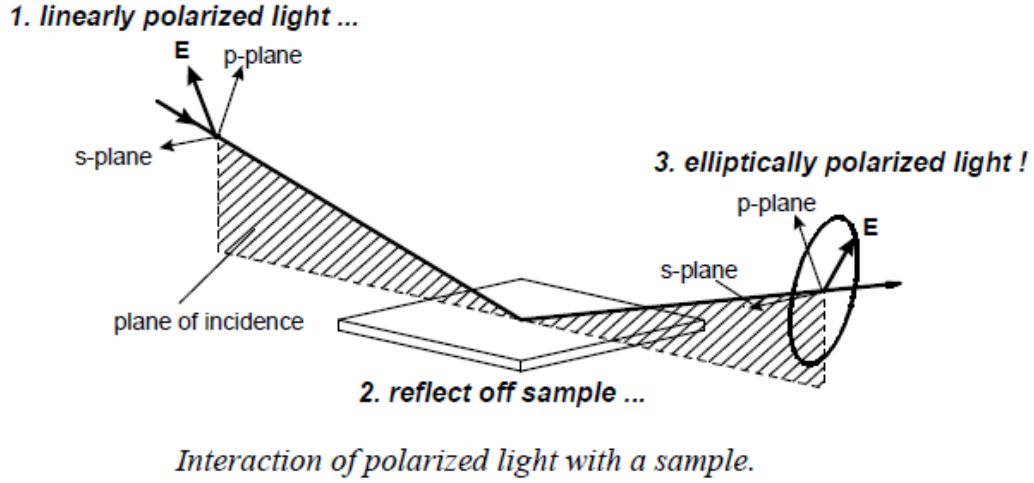


Figure 19. Géométrie d'une expérience ellipsométrique [35].

### 3.6.3 Porosité

Les résultats sur les indices de réfractons du matériau obtenus par l'ellipsométrie spectroscopique en utilisant la méthodologie décrite dans le paragraphe précédent, ont été utilisés pour évaluer la porosité ouverte dans les couches minces. Plusieurs modèles optiques peuvent être employés lors de l'analyse des couches poreuses par ellipsométrie. Nous avons utilisé une approche basée sur l'approximation par des milieux effectifs (EMA, Effective Medium Approximation) [36] et qui peut fournir la proportion de porosité dans le matériau. Dans ce modèle, la couche est supposée être un matériau composite constitué de plusieurs phases distinctes et donnant lieu à un indice de réfraction effectif ( $n_{eff}$ ). Dans le cas des couches poreuses, les phases sont le vide ( $n = 1$ ) et la couche dense (avec un indice de réfraction de référence  $n_b$ ). L'évaluation de la porosité ouverte a été faite avec l'équation de Bruggeman, qui a été appliquée pour les deux cas suivants [36] :

$$f_o \frac{n_{eau}^2 - n_{eff}^2}{n_{eau}^2 + 2n_{eff}^2} + (f_v - f_o) \frac{1 - n_{eff}^2}{1 + 2n_{eff}^2} + (1 - f_v) \frac{n_b^2 - n_{eff}^2}{n_b^2 + 2n_{eff}^2} = 0, \quad (3.8)$$

quand les pores de la couche mince sont remplis de l'eau (condition de l'aire humide),



$$f_v \frac{1 - n_{eff}^2}{1 + 2n_{eff}^2} + (1 - f_v) \frac{n_b^2 - n_{eff}^2}{n_b^2 + 2n_{eff}^2} = 0, \quad (3.9)$$

quand les pores de la couche mince sont entièrement remplis d'azote,

où  $f_o$ , est la fraction de porosité ouverte ;  $f_v$ , est la fraction volumique totale de vide des couches poreuses ;  $n_{eff}$ , est une indice de réfraction effectif,  $n_{eau}$ , est l'indice de réfraction de l'eau ( $n_{eau} = 1.33$ ).

Dans cette équation on a appliqué la valeur de l'indice de réfraction du  $SiO_2$  dense ( $n_b = 1.46$ ) et du  $TiO_2$  dense ( $n_b = 2.43$ ) [37]. Les valeurs de l'indice de réfraction  $n_{eff}$  ont été mesurées (à 550 nm de longueur d'onde) quand les pores de la couche mince sont entièrement remplis de l'eau (premier cas) et d'azote (deuxième cas).

### 3.6.4 Mesure par ellipsométrie infrarouge

L'ellipsométrie infrarouge a été utilisée afin de mesurer le niveau de la vapeur d'eau résiduelle dans la couche mince. La quantité d'eau absorbée dans les couches minces a été directement évaluée par le spectromètre infrarouge Infrared Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (IR-VASE, J.A. Woollam Co.) où on a étudié l'aire sous le pic de  $H_2O$  dans le spectre infrarouge (en exception de l'eau chimisorbée). La surface sous le pic est proportionnelle à la quantité de l'eau résiduelle dans la couche mince. Ceci permet un examen plus complet des matériaux couvrant aussi les aspects chimiques et microstructuraux. Les spectres infrarouges ont été acquis à  $50^\circ$  et  $60^\circ$  (des angles d'incidence), avec une résolution spectrale de  $16 \text{ cm}^{-1}$ , pour toute la gamme des nombres d'ondes 500 à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . La constante diélectrique ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) des couches minces a été obtenue en ajustant les angles  $\Psi$  and  $\Delta$  en utilisant du modèle générale dans le logiciel WVASE32 (J.A. Woollam Co.).

### 3.6.5 Dureté et module d'Young

Pour accéder aux propriétés mécaniques de matériaux en couches minces de quelques centaines de nanomètres, nous avons à notre disposition un nanotriboindenter (Hysitron, Inc.) équipé d'une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire), dont la gamme de charge varie de

0,3  $\mu\text{N}$  à 10000  $\mu\text{N}$ . En nanoindentation, on effectue un cycle de chargement et de déchargement en appliquant une force sur l'échantillon par l'intermédiaire d'une pointe en diamant pyramidale à base triangulaire (Figure 20). On enregistre la profondeur de la pointe en fonction de la charge appliquée et chaque indentation nous donne alors une courbe de charge et une courbe de décharge (Figure 21). La courbe de décharge est considérée comme étant une réponse purement élastique de l'échantillon et permet d'obtenir, en appliquant la méthode Oliver & Pharr [38] des valeurs de module  $E$  pour chaque indentation.

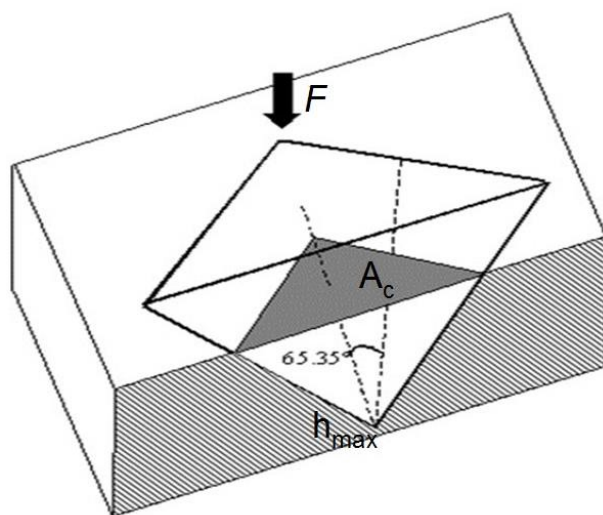


Figure 20. Aire de contact projetée  $A_c$  et hauteur de contact  $h_{\max}$  entre la pointe Berkovich et l'échantillon.

Pour extraire les valeurs de module et de dureté des couches des tests d'indentation on effectue donc plusieurs indentations pour des valeurs de charge maximales différentes (avec deux répétitions par charge, menant à 40 empreintes différentes par échantillon). Chaque cycle d'indentation ainsi obtenu en fonction de la profondeur est analysé avec la méthode Oliver & Pharr [38] et on obtient une série de valeurs pour le module et pour la dureté.

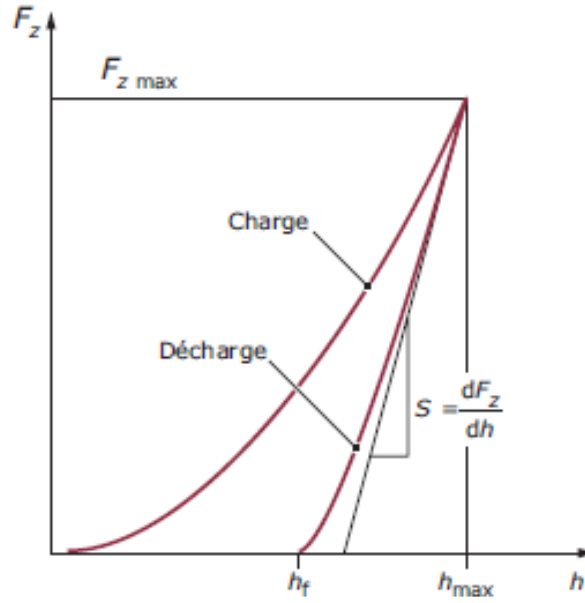


Figure 21. Courbes de charge et de décharge obtenues lors d'un test de nanoindentation.

Le module de Young a été dérivé à partir de la pente de la courbe de décharge en fonction du déplacement au cours de l'étape de déchargement :

$$E = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A_c}} \frac{dF_z}{dh}, \quad (3.10)$$

où  $A_c$ , l'aire de contact projetée entre la pointe et l'échantillon au début du déchargement,  $F_z$  la charge appliquée et  $h$  le profondeur maximale de la pointe.

La dureté a été obtenue à partir de l'expression suivante :

$$H = \frac{F_{z \max}}{A_c}. \quad (3.11)$$

### 3.6.6 Densité de la couche mince

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour évaluer la densité des couches minces. Dans le premier cas, la densité de la couche a été déterminée à l'aide d'une microbalance à cristal de

quartz (Quartz Crystal Microbalance – QCM) et des mesures des épaisseurs des couches minces par l'ellipsométrie spectroscopique en utilisant l'expression générale pour la densité  $\rho$  :

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (3.12)$$

où  $m$  est la masse ;  $V$  est le volume.

La microbalance à cristal de quartz est un dispositif piézo-électrique pour mesurer le changement précis de la masse déposée sur la surface du QCM. La masse peut être obtenue par l'équation de Sauerbrey, qui concerne la variation de la masse par unité de surface à la surface de l'électrode QCM pour le changement observé dans la fréquence d'oscillation du cristal :

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m, \quad (3.13)$$

où  $\Delta f$ , est le changement observé dans la fréquence d'oscillation du cristal ;  $C_f$ , est le facteur de sensibilité pour le cristal utilisé ;  $\Delta m$ , est le changement dans la masse.

Dans la deuxième approche, la densité de la couche est déterminée par la spectroscopie de la rétrodiffusion de Rutherford (RBS, l'abréviation de l'anglais «Rutherford Backscattering Spectroscopy»). La technique RBS consiste à bombarder le matériau à analyser par un faisceau d'ions légers de haute énergie (ions de  $\text{He}^+$  de 2,042 MeV, l'angle d'incidence  $170^\circ$  par rapport à des ions diffusés), et à réaliser une spectrométrie en énergie des ions rétrodiffusés élastiquement par les noyaux des atomes de la cible. Lorsqu'un matériau est bombardé avec un faisceau de haute énergie, la majorité des particules incidentes se retrouvent implantées en profondeur dans le matériau. Cependant, une certaine fraction entre en collision directement avec les atomes de la cible au voisinage de la surface. La RBS consiste à mesurer le nombre et l'énergie des ions qui sont rétrodiffusés après interaction avec les atomes de la cible (figure 22).

À l'aide de la technique RBS la densité de la couche mince est calculée par le nombre d'atomes par unité de surface pour chaque espèce et couplées à l'épaisseur de la couche mince mesurée par l'ellipsométrie spectroscopique. RBS a également été utilisée pour évaluer la composition de la couche mince, en particulier le rapport O:Si pour les couches minces de  $\text{SiO}_2$  et le rapport O:Ti pour les couches minces de  $\text{TiO}_2$ . Il convient de noter que, pour toutes les couches minces étudiées dans ce travail, ces rapports sont proches de 2:1, ce qui indique que les couches minces

étaient stoechiométrique et que les variations de densité sont uniquement dues à la présence de la porosité. L'incertitude de mesure de la densité est 5%.

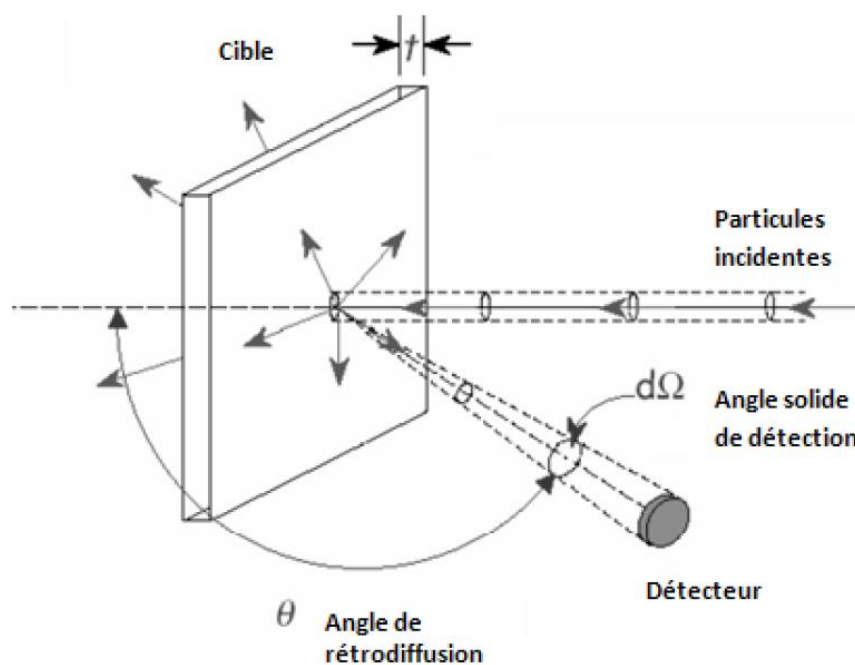


Figure 22. Le principe de l'analyse RBS [39].

## CHAPITRE 4 RÉSULTATS NON PUBLIÉS

Dans ce chapitre sont présentés les résultats expérimentaux sur les caractérisations de la source d'ions EH-1000 et les propriétés des couches minces des dioxydes de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et de titan ( $\text{TiO}_2$ ) déposées par évaporation assistée par faisceaux d'ions. Ce chapitre est organisé en deux sections. Dans la première partie sont montrés les résultats sur les caractéristiques de la source d'ions EH-1000 (les effets des paramètres de dépôt, IEDF, distribution spatiale de la densité de courant d'ions, etc.). Dans la deuxième partie est présenté l'effet du bombardement ionique sur la microstructure des couches minces.

### 4.1 Effet des paramètres de dépôt

Pendant le processus de fabrication, il y a plusieurs paramètres à ajuster pour bien contrôler la composition et la microstructure des couches minces : le débit de gaz (0-50 sccm) et les paramètres liés au fonctionnement de la source d'ions. Parmi les paramètres qui caractérisent la source d'ions on peut noter le courant de décharge (0-7 A) et la tension de décharge (0-300 V).

Tout d'abord, il est intéressant de regarder les caractéristiques de la source d'ions EH-1000 en fonction de la distance de la source et de l'angle d'observation par rapport à l'axe de la source. La figure 23 présente les évolutions de courant d'ions en fonction de la tension de décharge en changeant la distance entre la source d'ions et le substrat (voir Chapitre 3).

Comme nous avons mentionné dans le Chapitre 3, la densité de courant d'ions diminue en augmentant la distance de la source d'ions. Dans nos conditions expérimentales, le libre parcours moyen est égal à 60 cm ; cette valeur est comparable à la distance entre le substrat et la source d'ions.

Les IEDFs typiques de l'oxygène sont illustrées à la figure 24. L'énergie des ions a été étudiée à différentes valeurs de courant d'anode (ou courant de décharge) (1 A – 7 A) et des tensions d'anode (la différence de potentiel entre l'anode et la masse, ou la tension de décharge) (0-300 V) avec la valeur constante du flux de gaz d'oxygène de 25 sccm.

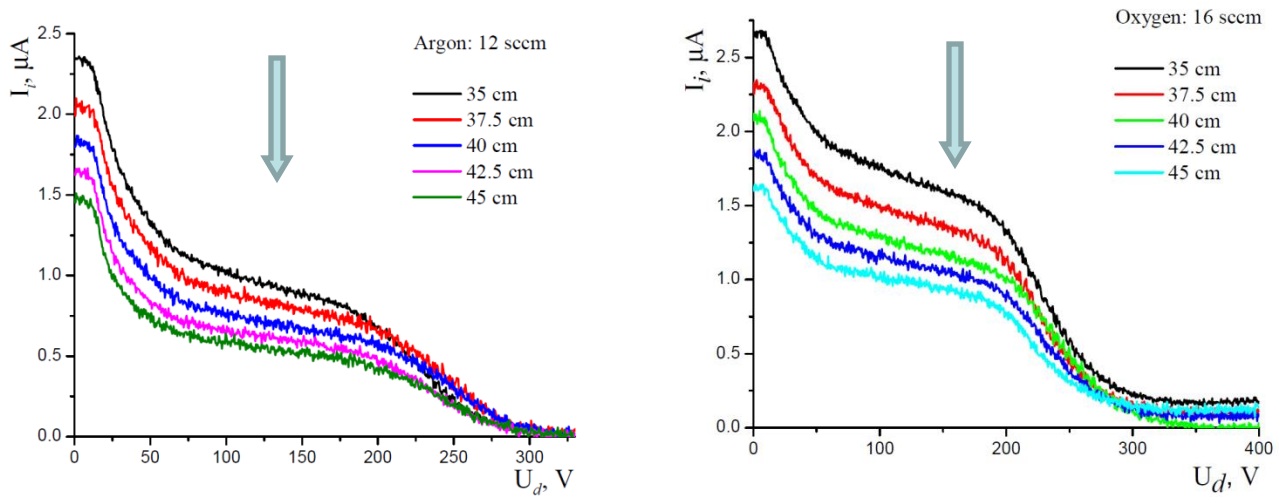


Figure 23. Évolutions du courant d'ions en fonction de la tension de décharge.

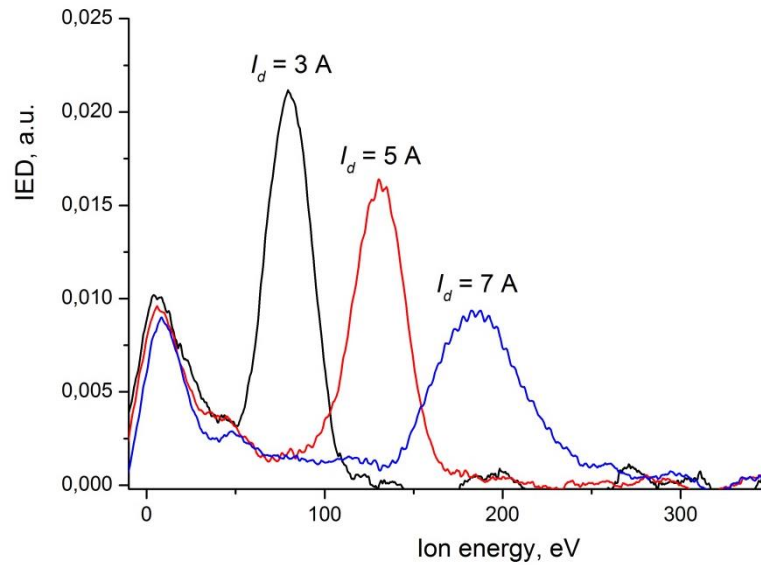


Figure 24. IEDFs générées par la source d'ions EH-1000 (distance 47,5 cm, angle  $0^\circ$  par rapport à l'axe de la source).

Les IEDFs montrent la présence de deux groupes d'ions : 1) des ions lents (avec l'énergie moyenne  $\bar{E}_{il} = 20$  eV), qui sont générés entre la source d'ions et le substrat (dans la direction de propagation du faisceau d'ions), et qui sont produits à la fois par échange de charge et par les collisions énergétiques des électrons ; 2) des ions énergétiques rapides (avec les énergies

moyennes  $\bar{E}_{i2} = 80$  to 200 eV, en fonction de courant de décharge), qui sont formés dans la zone d'accélération près de l'anode. L'énergie moyenne  $\bar{E}_i$  est calculée à l'aide de l'équation (3.1).

Pour une analyse plus détaillée, on a une IEDF, et celle-ci peut être divisée a deux parties (deux intervalles énergétiques) : on a une distribution bi-modale, car, comme nous avons déjà mentionné dans le Chapitre 1, les ions de chaque intervalle énergétique peuvent réagir avec la couche mince différemment. La figure 25 présente sept IEDFs, qui ont été obtenues pour sept valeurs de courant de décharge (1 A-7 A) et de la tension d'anode différentes (80 V-270 V). Nous observons qu'en augmentant le courant et la tension de décharge, cela conduit à l'élargissement du spectre d'énergie des ions et au déplacement des modes énergétiques vers des énergies plus élevées (voir fig. 25). En même temps, les formes et les positions de premiers modes ne changent pas. Dans ce cas, l'énergie de ce groupe d'ions varie très peu tandis que le courant de décharge augmente légèrement.

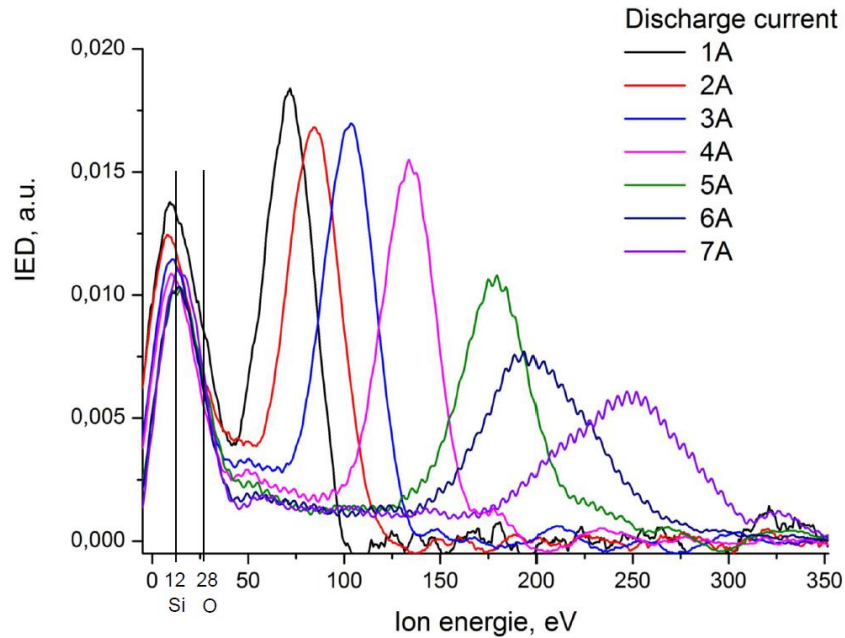


Figure 25. IEDs générées par la source d'ions EH-1000 (distance 47.5 cm, angle 0° par rapport à l'axe de la source).

Il est intéressant de comparer l'impact énergétique d'ions. Nous allons illustrer cette analyse pour le cas particulier : le courant de décharge de 3 A. Nous avons divisé le spectre IEDF en deux intervalles énergétiques - 0÷59 V et 60÷150 V. Donc nous avons deux groupes d'ions avec les énergies moyennes de 22 eV et de 100 eV, respectivement (voir Tableau 2). D'après nos



mesures expérimentales nous avons trouvé quelle valeur de courant d'ions contribue au courant total chaque de ces deux groupes d'ions, ce qui nous a permis de calculer la densité de courant d'ions ainsi le taux d'arrivée d'ions (ion arrival rate  $R_i$ ) qui correspond à chaque groupe d'ions (voire tabl. 2). Si nous remplaçons l'énergie moyenne  $\bar{E}_i$  par les énergies  $\bar{E}_{i1}$  et  $\bar{E}_{i2}$  pour calculer les énergies  $E_{p1}$  et  $E_{p2}$  (voir Eq. (1.3)), on obtient que la contribution de la  $E_{p2}$  à  $E_p$  est d'environ 90% (voir Tableau 2 :  $E_{p2} = 6,2$  eV/atome et  $E_p = 7,2$  eV/atome pour  $I_d = 3$  A).

Tableau 1. Résultats sur l'impact énergétique pour deux groupes d'ions (cas particulier :  $I_d = 3$  A,  $V_d = 112$  V).

Groupe d'ions	Intervalle énergétique, eV	$J_i$ , densité de courant d'ions, mA/cm <sup>2</sup>	% par rapport au courant d'ions total	$j_i$ , densité moyenne sur le port-substrat A/m <sup>2</sup>	$\bar{E}_i$ , énergie moyenne, eV	% par rapport à l'énergie $\bar{E}_i$	$R_i$ , ion arrival rate,	$R_i/R_a$	$E_p$ ,	% par rapport à l'énergie $E_p$
1	0÷59	0,38	38%	0,37	22	30	0,23	0,04	0,8	13%
2	60÷150	0,62	62%	0,60	100	140	0,37	0,06	6,2	87%
total	0÷150	1,00	100%	0,97	72	100	0,60	0,10	7,2	100%

Le paramètre  $E_p$  nous avons évalué sur la couche mince de SiO<sub>2</sub> (le taux d'arrivée d'atome (atom arrival rate) – pour les mêmes conditions expérimentales -  $6,02 \cdot 10^{15}$  atomes/(cm<sup>2</sup>·s)). Nous avons trouvé que cette analyse devient assez compliquée (si nous la comparons avec l'analyse effectuée avec le courant total et l'énergie moyenne totale. Ces résultats ne diffèrent pas beaucoup ( $E_p$  égale à 6,2 eV/atome et à 7,2 eV/atome pour le deuxième groupe d'ions et pour tous les ions respectivement pour  $I_d = 3$  A). Donc, comme nous avons prédit, en analysant la figure 30, c'est le deuxième groupe d'ions qui joue le rôle principal lors de la croissance et la formation de la couche mince. De plus, notre méthodologie ne permet pas déterminer les quantités des ions de O<sup>+</sup> et de O<sup>2+</sup> dans chaque groupe. Voilà pourquoi il est préférable d'utiliser l'énergie moyenne  $\bar{E}_i$  et

le courant total du faisceau d'ions pour les calculs des doses d'énergie par atome déposé  $E_p$ , qui caractérisent l'impact énergétique du bombardement ionique lors de dépôt des couches minces.

Dans le Tableau 3 nous avons présenté les résultats sur les énergies moyennes obtenues à l'aide des IEDFs, présentées à la figure 30. Chaque énergie moyenne est calculée à l'aide de l'équation (2.1). Nous avons constaté que la valeur de l'énergie moyenne des ions (en eV) dans le faisceau obtenue à partir de l'IEDF est proportionnelle à la valeur tension d'anode (en V), et est d'environ 60% de cette valeur (voir tableau 3), en accord avec les résultats [40].

Comme nous avons déjà mentionné dans le Chapitre 2, chaque groupe d'ions affectent différemment le déplacement des atomes de silicium, d'oxygène et de titane lors de dépôt. En effet, l'énergie qui est nécessaire pour déplacer un atome de silicium à l'intérieur de  $\text{SiO}_2$  est 12 eV [30], un atome d'oxygène  $\sim 28$  eV [25] et un atome de titane dans  $\text{TiO}_2 \sim 100$  eV [41]. L'analyse des IEDFs (fig. 25) et des résultats du tableau 3 permettent à conclure, que le premier groupe d'ions ne possède pas l'énergie nécessaire pour déplacer les atomes d'oxygène et de titane (sauf pour le courant de décharge 4 A-7 A dans le cas d'oxygène). Donc, c'est le deuxième groupe d'ions (voire fig. 25), qui contribue à la densification des couches minces.

Tableau 2. Les énergies obtenues des IEDFs.

Courant d'anode, $I_d$ , A	Tension d'anode, $V_d$ , V	Energie moyenne des ions lents, $\bar{E}_{i1}$ , eV	Energie moyenne des ions énergétiques rapides, $\bar{E}_{i2}$ , eV	Energie moyenne totale, $\bar{E}_i$ , eV	Ratio $\frac{\bar{E}_i}{V_d}$ , %
1	86	18	70	50	58
2	98	20	80	60	61
3	115	22	100	70	61
4	145	26	130	90	62
5	191	28	175	120	63
6	219	29	200	135	62
7	266	30	235	155	58

Si nous regardons la densité de courant d'ions en fonction de l'angle d'observation par rapport à l'axe de la source (voir fig. 26 a), nous avons trouvé que les profils des faisceaux d'ions peuvent être caractérisés par deux fonctions (voir fig. 26 b).

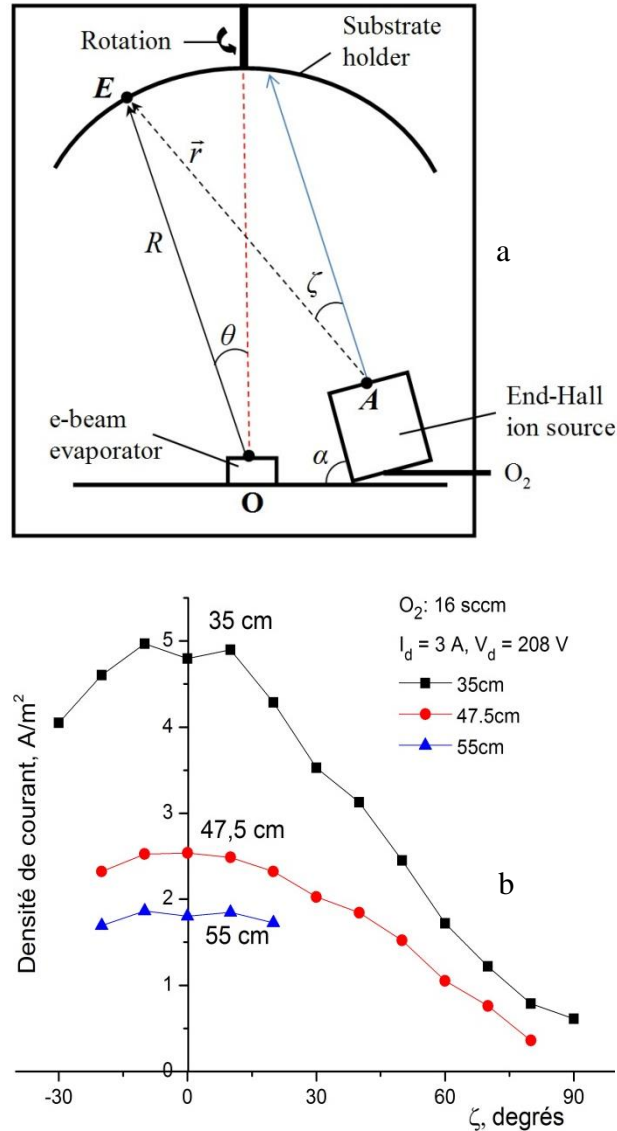


Figure 26. a. Schémas de système de dépôt avec une source d'ions End-Hall: le point E représente un point situé sur le support de substrat. b. Profils des faisceaux d'ions.

Premièrement, à la distance de 35 cm, ce profil peut être extrapolé par cosinus au carré. Cependant, à la distance plus grande (47-50 cm), le profile peut être décrit par cosinus (voir figs. 26 et 27). Ces résultats correspondent bien aux résultats de Kaufman [40], qui présentent aussi des profils différents en fonction de la distance de la source d'ions.

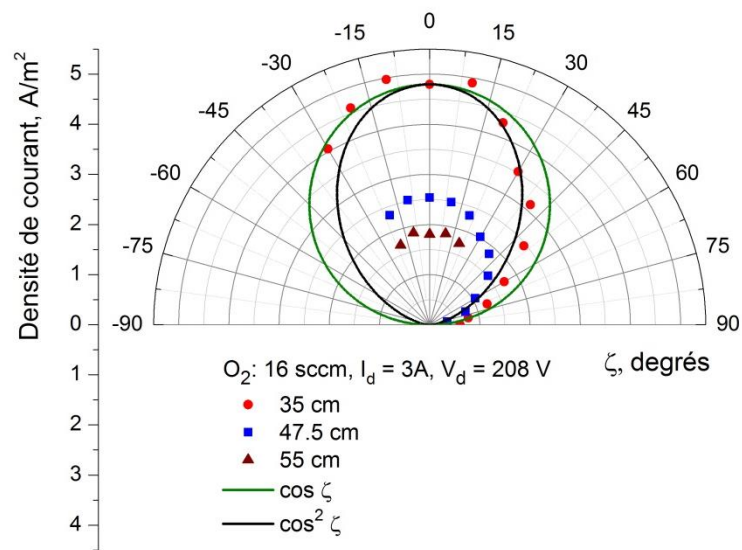


Figure 27. Distribution spatiale de la densité de courant d'ions.

La figure 28 présente les évolutions de la densité de courant d'ions et de l'énergie moyenne d'ions en fonction de la pression dans le réacteur.

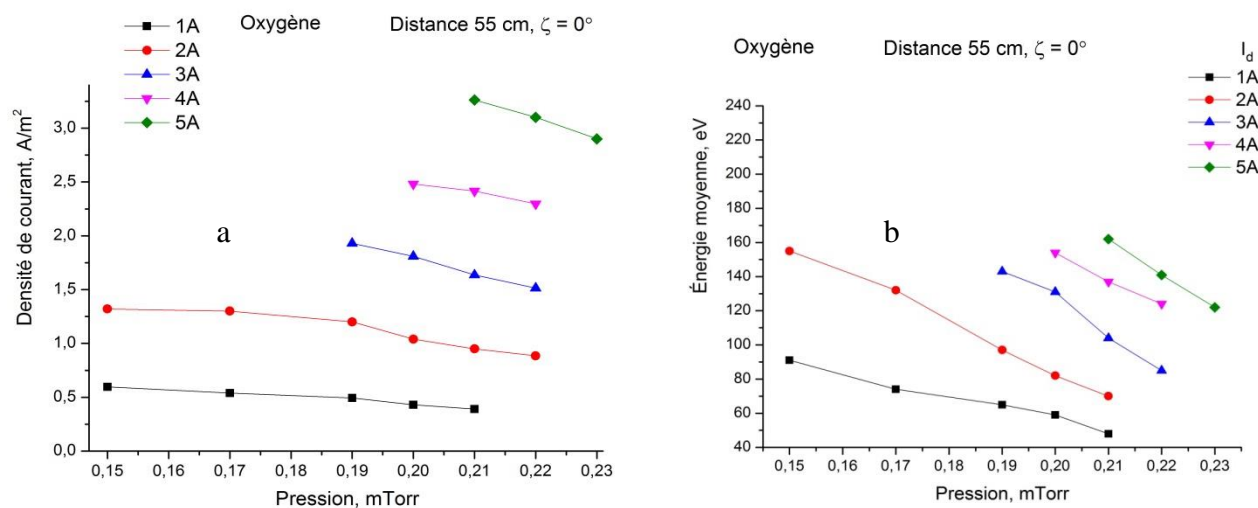


Figure 28. Évolutions de la densité de courant d'ions (a) et de l'énergie moyenne d'ions (b) en fonction de la pression.

L'évolution de la densité de courant d'ions et de l'énergie moyenne d'ions en fonction du courant de décharge est présentée à la figure 29. Ce résultat montre que la densité et l'énergie d'ions augmentent à peu près linéairement avec le courant de décharge.

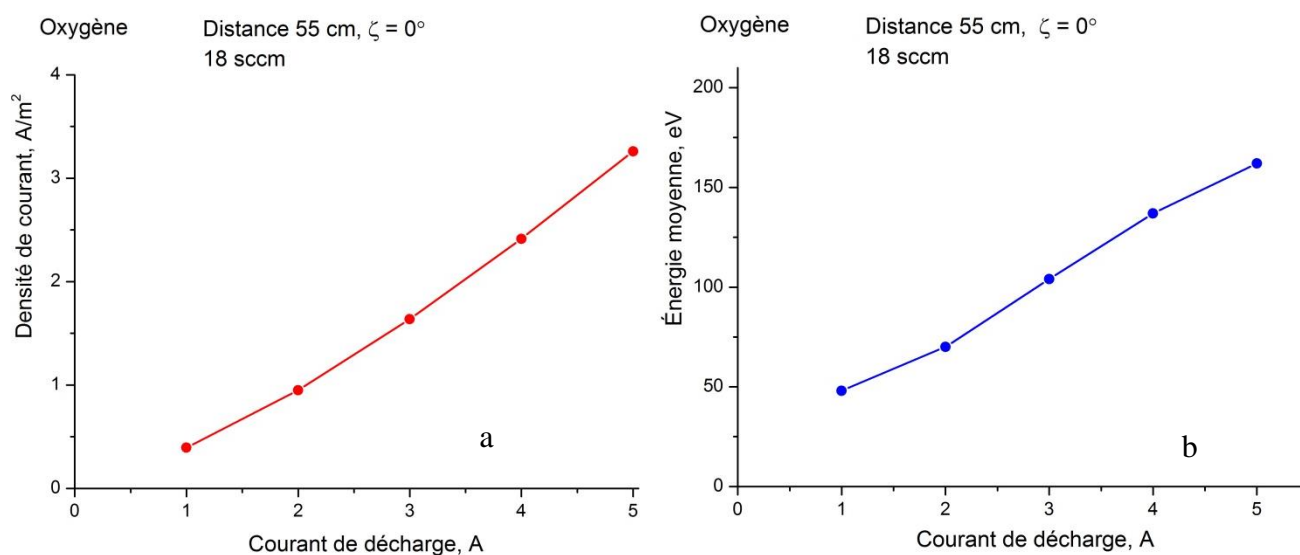


Figure 29. L'évolution de la densité de courant d'ions (a) et de l'énergie moyenne d'ions (b) en fonction de courant de décharge.

En regardant les résultats sur la densité de courant d'ions en fonction de la distance et de l'angle (figs. 30 et 31), on peut constater que l'intensité du courant d'ions diminue lorsqu'on s'éloigne de la source.

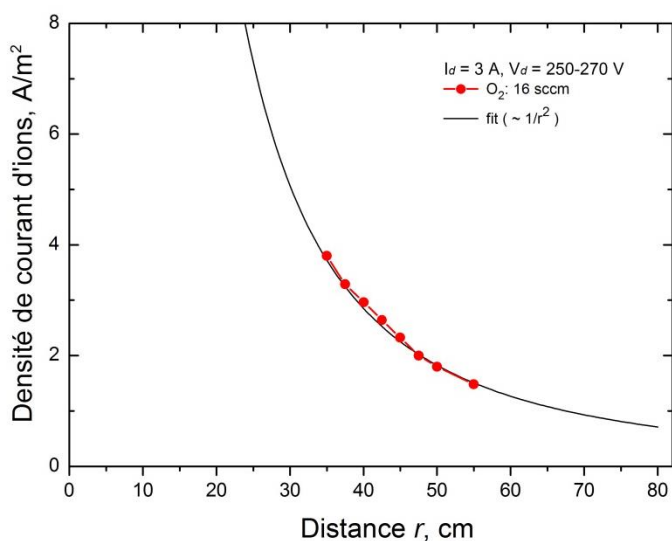


Figure 30. La densité de courant d'ion en fonction de la distance de la source d'ions.

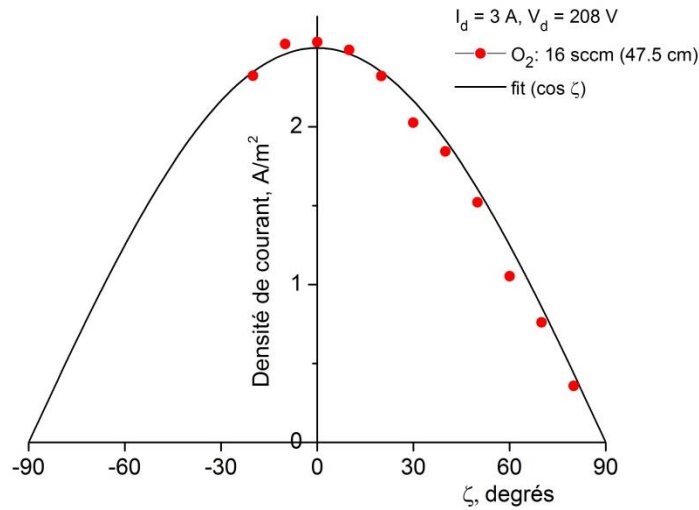


Figure 31. La densité de courant d'ion en fonction de la distance de l'angle d'observation  $\zeta$  par rapport à l'axe de la source d'ions.

Ces mesures expérimentales montrent que l'expression pour la densité de courant d'ions peut être représentée par les fonctions suivantes :

- l'inverse d'une fonction quadratique si l'on regarde la densité de courant d'ions en fonction de

la distance  $r$  de la source:  $J_a \sim \frac{1}{r^2}$ .

- la fonction cosinus si l'on regarde la densité de courant d'ions en fonction de l'angle d'observation par rapport à l'axe de la source d'ions :  $J_a \sim \cos \zeta$ .

Enfin, le profil de densité du faisceau d'ions est donné par l'expression suivante :

$$J_a = \frac{J_0}{r^2} \cos \zeta ,$$

où  $J_0$  est la densité de courant d'ions sur l'axe du faisceau d'ions;  $\zeta$  est l'angle d'observation par rapport à l'axe de la source d'ions,  $r$  est la distance de la source d'ions.

Ce résultat est en bon accord avec de nombreuses études [27, 40] qui ont montré que le profil de faisceau d'ions provenant d'une source d'ions à l'effet Hall peut être représenté par une expression générale :

$$J_a = J'_0 \cos^n \zeta ,$$

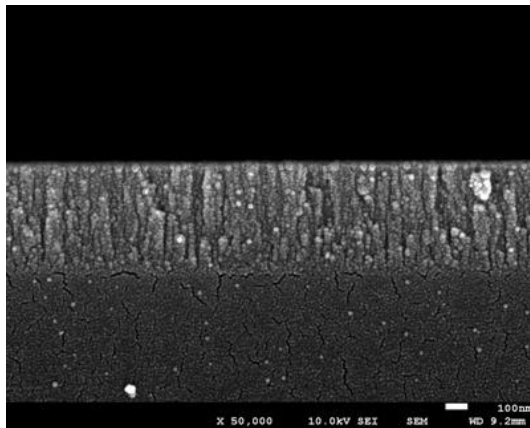
où  $J'_0$  dépend de la densité de courant d'ions;  $\zeta$  est l'angle d'observation par rapport à l'axe de la source d'ions,  $n$  est un facteur (égale de 1 à 4, dans notre situation  $n = 1$ ).

## **4.2 Effet du bombardement ionique sur les propriétés mécaniques et optiques des couches minces**

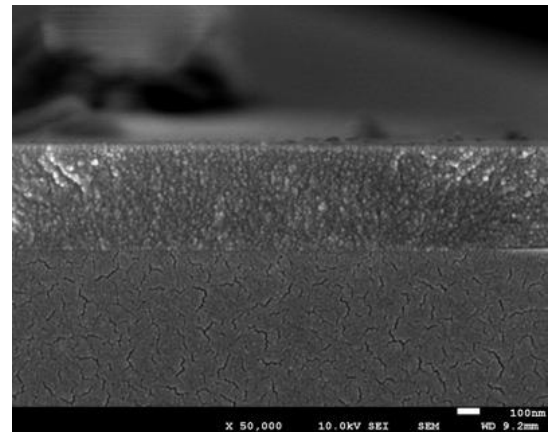
Comme nous avons mentionné dans le Chapitre 1, les propriétés et la microstructure des couches minces obtenues par évaporation avec l'assistance ionique dépendent fortement de niveau du bombardement ionique. En l'absence de bombardement ionique la microstructure des couches minces est poreuse comme prédit par le SZM (fig. 7).

L'analyse des résultats montre que la présence d'un faisceau d'ions lors de croissance de la couche mince se traduit par des changements considérables dans sa microstructure. Une formation de la structure poreuse en forme de colonne peut être observée sur la figure 34 a. La deuxième illustration 34 b) présente la couche mince de  $\text{TiO}_2$  déposée avec l'assistance ionique. Nous observons, que cette couche mince semble être plus dense et uniforme dans son épaisseur. Ce changement dans la microstructure de la couche correspond bien au SZM.

Ce changement dans la microstructure influence différentes propriétés des couches minces déposées. Afin d'améliorer les qualités des couches minces et les rendre plus stables par rapport aux environnements on utilise le bombardement ionique lors de dépôt des couches minces [7-11]. Cependant, il est nécessaire d'obtenir des couches minces avec les propriétés contrôlées. Nous allons examiner les résultats obtenus pour les contraintes mécaniques, les indices de réfraction, la porosité des couches minces en fonction de l'énergie par atome déposé pour les couches de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$ .



a



b

Figure 32. Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  déposé sur le substrat de Si sans (a) et avec l'assistance (b) ionique (l'énergie de 123 eV).



## **CHAPITRE 5     ARTICLE 1. DISTRIBUTION OF ION CURRENT DENSITY ON A ROTATING SPHERICAL CAP SUBSTRATE DURING ION-ASSISTED DEPOSITION**

### **5.1    Présentation de l'article 1**

Ce paragraphe est dédié au calcul de la distribution de la densité de courant d'ions, qui sont générés par la source d'ions EH-1000, sur le porte-substrat sphérique (stationnaire et en rotation). La méthodologie proposée est basée sur une étude expérimentale de la source d'ions EH-1000. La densité de courant d'ions et l'uniformité de la densité de courant d'ions ont été analysées. Le but général de cet article est développer la méthodologie pour déterminer la densité de courant d'ions sur la surface de porte-substrat de forme d'un dôme. Cette approche est originale, car la plupart des calculs des densités de courant d'ions proposés dans le passé (dans la littérature) sont présentés pour les porte-substrats plates et la proposition sur le porte-substrat sphérique est très rarement ou pas du tout abordée. Les seuls calculs pour une surface de porte-substrat sphérique ont été effectués dans les années 1950 pour la distribution de l'épaisseur de la couche mince déposée par évaporation [42].

L'analyse proposée peut être largement utilisée et appliquée dans l'industrie. Les principaux avantages de l'analyse sont les suivants :

- l'analyse est applicable à la fois pour des supports stationnaires du substrat, et pour les supports en rotation ;
- les calculs, effectués ici permettent de trouver et optimiser la densité de courant d'ions à n'importe quel point à l'intérieur de la sphère, dans laquelle le dépôt des couches minces est effectué ;
- cette analyse peut être facilement appliquée dans n'importe quel réacteur et n'importe quelle source d'ions, si l'expression pour le profil du faisceau d'ions est connue ;
- l'analyse effectuée permet de trouver des paramètres optimaux (la distance de la source d'ions et de la source d'évaporation du matériel, l'angle d'inclinaison de la source d'ions) afin d'obtenir des couches minces avec les épaisseurs uniformes ;

- cette analyse peut être un outil efficace pour la construction et l'optimisation des réacteurs industriels en utilisant l'optimisation proposée.

L'article présenté ci-dessous approfondit ces idées, d'une part en offrant des calculs pratiques et précis, d'autre part en appliquant cette méthode à des optimisations afin d'obtenir des couches minces avec des épaisseurs et des caractéristiques uniformes.

Avant de présenter cet article, nous montrons un exemple pour une situation très particulière. Supposons deux configurations suivantes : 1 – la surface de forme d'une sphère (notre cas), 2 – la surface est plane (le cas dans la littérature) (fig. 32). La source d'ions n'est pas inclinée pour que le flux d'ions soit dirigé verticalement vers le haut. En utilisant notre méthodologie ici, on peut maintenant répondre à deux questions différentes : quelle est la différence entre la densité de courant d'ions sur la surface 1 par rapport à la densité sur la surface 2 ? Comment le bombardement va changer si nous ajouterons une autre surface plane 3 (fig. 32) ?

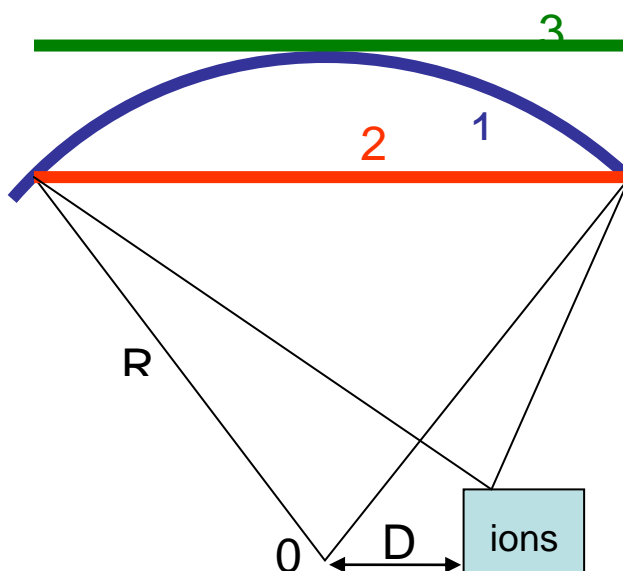


Figure 33. Représentation schématique d'un réacteur avec trois porte-substrat différentes : R – rayon de la sphère 1, D – distance entre la source d'ions et le point O.

L'analyse proposée dans l'article permet de calculer la densité de courant d'ions sur les surfaces en rotation dans ces trois cas. Les résultats sur les trois profils des distributions de la densité de courant d'ions sont présentés à la figure 33 et dans le tableau 4.

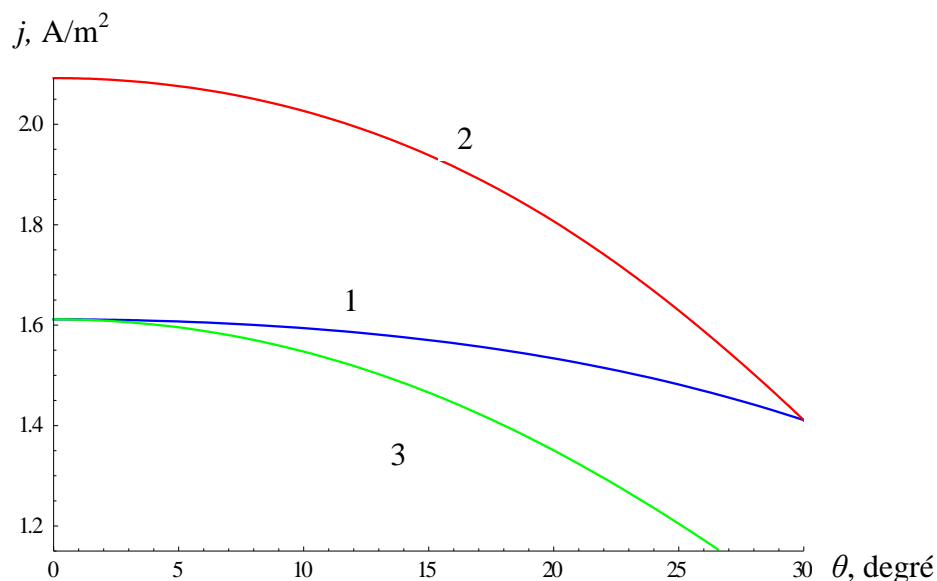


Figure 34. Profils des distributions de la densité de courant d'ions pour les trois porte-substrats différentes qui correspondent aux surfaces identifiées à la figure 37.

Tableau 3. Densités de courant d'ions sur les trois porte-substrats différentes en fonction de la distance relative  $d$  entre la source d'ions et le point O ( $d = D/R$ , voir fig. 32).

$d$ $J, A/m^2$	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5
$J_1$	1.61	1.61	1.60	1.59	1.58	1.57	1.55	1.52	1.49	1.45	1.41
$J_2$	2.09	2.08	2.06	2.03	1.97	1.91	1.83	1.74	1.63	1.52	1.41
$J_3$	1.61	1.60	1.59	1.56	1.52	1.48	1.43	1.36	1.30	1.22	

Comme le montrent la fig. 33 et le tableau 4, la même densité de courant est au bord des surfaces 1 et 2 et au centre des surfaces 1 et 3. Mais la différence entre les densités au centre des surfaces 1 et 2 est assez grande. Les calculs montrent aussi que la densité de courant d'ions au centre de la surface plane 2 est de 30% plus grande que celle au centre de la surface sphérique 1. Cette variation représente une valeur beaucoup plus grande que l'incertitude de mesure 5%. Toutefois, si nous déplaçons cette porte-substrat plane un peu plus haut, la différence entre les densités sur les surfaces 1 et 3 diminue : dans ce cas, la différence entre les densités de courant de ces deux surfaces 1 et 3 est égale à 19%, qui est plus petite par rapport au cas précédent (surface 1 et 3). Au même temps, la valeur absolue de la densité de courant a diminué. En comparant tous les trois profils des distributions de la densité de courant d'ions, on peut conclure, que l'uniformité du profil 1 est la meilleure (cela est très important afin d'obtenir des couches minces avec des épaisseurs et des caractéristiques uniformes).

## 5.2 Authors

V. Marushka, O. Zabeida, L. Martinu

Engineering Physics Department, Polytechnique Montréal, P.O. Box 6079, Downtown station,  
Montreal, QC, H3C 3A7, Canada

## 5.3 Abstract

The uniformity of ion density is critical for applications relying on the ion assisted deposition (IAD) technique for the fabrication of the high quality thin films. We propose and describe here a method allowing one to calculate the ion density distribution on spherical substrate holders under stationary and rotating conditions for different positions of the ion source. The ion beam shape was approximated by a cosn function, and the ion current density was represented by a function inversely proportional to the distance from the ion source in accordance with our experimental results. An example of a calculations of the current density distribution on the spherical cap substrate was performed for a broad beam ion source operated with an anode current of 3 A. We propose an approach for process optimization with respect to the ion source position and its inclination, in terms of uniformity and absolute value of the ion current density.

## 5.4 Introduction

Since their introduction about three decades ago, broad-beam ion sources have been widely used in thin film deposition systems for substrate pre-cleaning and for ion assisted deposition (IAD) on large substrates<sup>1</sup>. The intensity of ion bombardment in the vacuum-based processes determines the level of surface modification, and affects the density, composition, optical, electrical and mechanical properties of deposited films as well as their thickness. In order to obtain maximum uniformity of the film properties over large surfaces, the ion current density and ion energy should be uniform as well.

This problem was recognized at an early stage of the IAD development. A simple rotation of the substrate holder greatly enhances the uniformity of the ion current arriving at the surface of the growing film from the ion source, usually placed off-center of the reactor. Further improvement can be reached by introducing a more complex, planetary motion of the substrate<sup>2</sup>, or by finding an optimal position and inclination of the ion source<sup>3,4</sup>.

The latter task was addressed by Kaufman et al.<sup>4</sup> who produced diagrams predicting the ion current density and its uniformity on a flat rotating stage for a wide range of distances between the ion source and the stage. The varied parameters also included the source inclination and beam shape. Two aspects are, however, missing from that early, important work: (i) no detailed information is presented on how the calculations were done, and (ii) no substrate geometry other than planar is discussed, although. Meanwhile, one of the most common geometries used for IAD uses a rotating spherical cup substrate carrier.

The problem of ion beam uniformity is mathematically equivalent to the problem of the thickness uniformity of the film deposited from small evaporation source. This subject was extensively treated for various, sometimes rather complex, geometries<sup>5-7</sup>, including work by Behrndt<sup>8</sup> who presented an expression for the film thickness on a rotating spherical cap. Since Behrndt was dealing with an evaporation source, then naturally, its surface was considered to be horizontal, and no inclination relative to the substrate's axis of rotation was introduced in his work.

Here, we present the results of detailed calculations of the distribution of the ion current density on stationary and rotating spherical cap substrate holders, for different positions and inclinations of the ion source. The proposed analysis is based on experimental studies of the end-Hall type ion

source, and it can be used as an effective and predictive tool for the optimization of the IAD process.

## 5.5 Experimental setup

The experiments were carried in a pilot box coater system (BOXER PRO, Leybold Optics GmbH). The substrate carrier is a spherical cap with a radius,  $R = 68.5$  cm; its axis of rotation is aligned vertically and passes through the middle of the top plate. The electron beam evaporator is positioned on the bottom plate, in the centre of a sphere defined by the substrate holder (point O in Fig. 1).

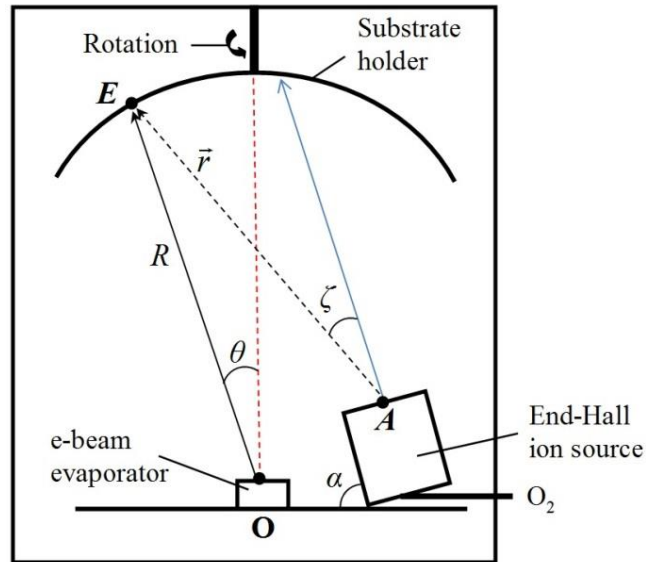


Figure 1. Schematics of the box-coater deposition system with an end-Hall ion source: point E represents a measurement point on the substrate holder

A gridless end Hall ion source EH-1000 (Kaufman & Robinson Inc)<sup>9,10</sup>, optimized to work with reactive gases, including oxygen, was used during the ion cleaning and the IAD process. In our experiments the centre of the top shield of the source was positioned at distance  $OC = 20$  cm from the central vertical axis, and was shifted up by  $AC = 15$  cm from the horizontal plane passing through the point O.

A retarding field ion energy analyzer (Semion, Impedans Inc) was used for the evaluation of the current density of the ion beam at a given point of observation, and for the measurement of the

ion energy distributions. The analyzer was mounted on a specially designed arm, allowing one to change its distance to the ion source,  $r$ , from 30 to 60 cm, and its angle from the source axis,  $\zeta$ , from -90 to 90 degrees.

## 5.6 Ion beam characterization

At the first stage of this research we conducted a systematic study of the ion beam parameters at different distances and angles, in the range of  $r$  and  $\zeta$  allowed by the geometry of the reactor. An example of such measurements for a discharge current  $I_d = 3\text{A}$ , a discharge voltage  $V_d = 208\text{ V}$ , and an oxygen gas flow  $F_{O_2} = 16\text{ sccm}$  are presented in Fig. 2.

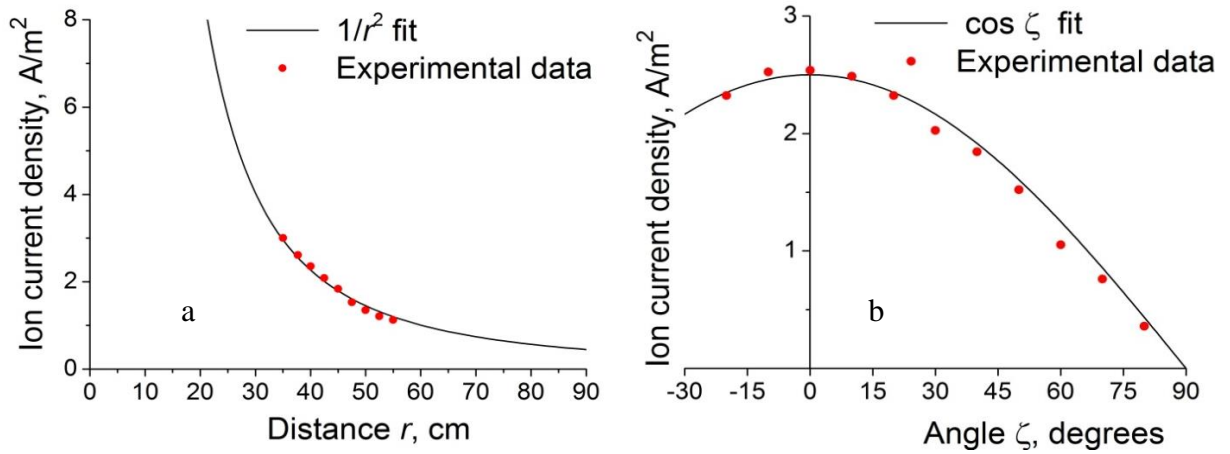


Figure 2. Ion current density as a function of (a) distance from the ion source,  $r$  (for  $\theta = 0^\circ$ ), and (b) the angle of observation from the axis of propagation of the ions beam,  $\zeta$  (for  $r = 47.5\text{ cm}$ ). These specific results apply to the following conditions:

$$I_d = 3\text{ A}, V_d = 208\text{ V}, F_{O_2} = 16\text{ sccm}$$

We found that for the range of discharge conditions used for ion cleaning and for the IAD process ( $I_d = 1\text{--}3\text{ A}$ ), and for the distances of interest, the ion current density  $j(r, \zeta)$  can be well approximated by:

$$j(r, \zeta) = j_0(r_0) \frac{r_0^2}{r^2} \cos \zeta, \quad (1)$$

where  $j_0(r) = j(r, 0)$  is the current density along the beam axis, and  $r_0$  is a fixed distance from the source.

This is in good agreement with previous studies<sup>4,9</sup> that showed that the ion beam profile obtained from the end-Hall ion source at fixed  $r$  can be approximated by the general expression:

$$j(r, \zeta) = j_0(r) \cos^n \zeta, \quad (2)$$

where  $n$  is a beam-shape factor, ranging from 1 to 4. In our case  $n = 1$ ; however, we will keep this parameter as a variable for the calculations in the next section in order to maintain the result general enough to be applied to a more broad set of conditions and other makes of ion sources.

The total ion current produced by the source,  $I_{total}$ , can easily be calculated by integrating  $j(r, \zeta)$  over a half-sphere:

$$I_{total} = 2\pi r^2 \int_0^{\pi/2} j(r, \zeta) \sin \zeta d\zeta = \frac{2\pi}{n+1} j_0(r) r^2. \quad (3)$$

In complement to the ion current measurements, the ion energy was systematically measured at different positions of the ion probe. We found that the shape of the ion energy distribution functions (IEDFs) depends on  $V_d$  and  $F_{O_2}$  but is not sensitive to the changes in  $r$  or  $\zeta$ . It allows us to assume that the uniformity of the power density coming to the surface is well represented by the uniformity of the ion current density. It should be noted, however, that the IEDFs were measured with the ion probe mounted perpendicular to the ion flux, while the substrates are bombarded at inclined angles, depending upon their position on the holder. The effect of angle of incidence of ions on the efficiency of treatment is not taken into account here, except for the cosine correction of ion density, as described in the next section. The angle of ion incidence affects the energy dissipated on the surface as well as the number and energy of sputtered and recoiled atoms that might, in turn, arrive at the surface, but at a different spot. In this sense the calculations presented in the subsequent sections should be considered as the first step towards a thorough evaluation of the uniformity of the effect of ion bombardment.



## 5.7 Expression for the ion density distribution

### 5.7.1 A. Stationary spherical cap

Here, we develop the analytical expressions for the ion density distribution on the stationary spherical cap surface. Let us consider a sphere of radius  $R$  with its center at the origin,  $\mathbf{O}$ , of Cartesian coordinates  $xyz$  with  $z$  being an axis of substrate rotation (Fig. 3). Let us also put an ion source at point  $\mathbf{A}$  inside the sphere, with its axis along the vector  $\vec{m}$  belonging to the  $yz$  plane. The position of the source is determined by its distance from axis  $z$ ,  $|\mathbf{OC}|$ , and the distance from the  $xy$  plane,  $|\mathbf{AC}|$ . Its orientation is described by a single angle  $\alpha$  between  $\vec{m}$  and axis  $-y$ . A configuration when  $\vec{m}$  points off the plane  $yz$  is not considered here.

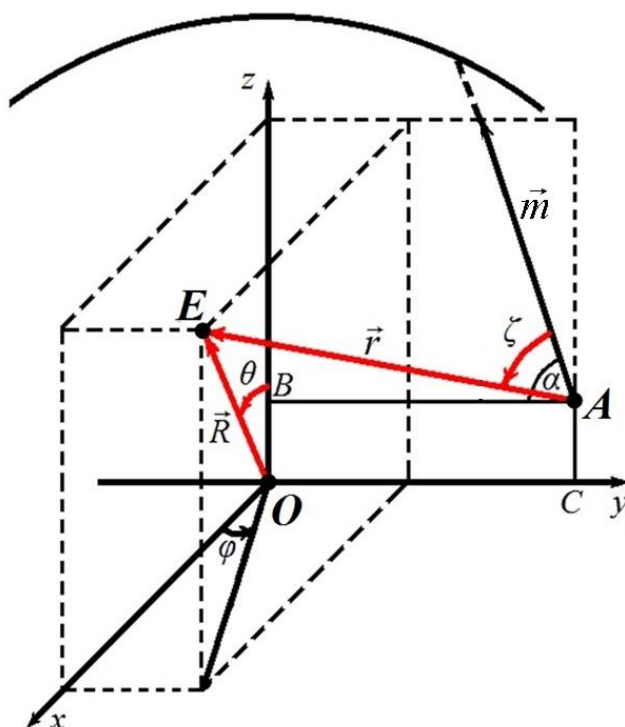


Figure 3. Schematic geometry of the deposition system from Fig. 1a with indicated geometrical variables: point O: e-beam evaporator; point A: ion source; point E: measurement point on the substrate holder; OB: vertical distance between the ion source and the e-beam source; OC: horizontal distance of the ion source from the vertical axis z. The substrate holder rotates along the z-axis. Other variables indicated here are defined in the text.

The ion current density,  $j_s$ , arriving at an arbitrary point E on the sphere can be expressed as:

$$j_s(r, \zeta) = \vec{j} \cdot \vec{n}_R = j(r, \zeta) \vec{n}_r \cdot \vec{n}_R = j(r, \zeta) \cos(\vec{n}_r, \vec{n}_R), \quad (4)$$

where  $\vec{n}_R = \vec{R}/R$  is a normal to the surface, and  $\vec{n}_r$  is the direction of the ion current.

Combining Eqs. (2) and (4) we obtain:

$$j_s(r, \zeta) = j(r_0, 0) \frac{r_0^2}{r^2} (\cos \zeta)^n \cos(\vec{n}_r, \vec{n}_R). \quad (5)$$

We now express the values in Eq. 5 in terms of polar coordinates of point E,  $\theta$  and  $\varphi$ . To do so we introduce the two dimensionless parameters a and b as follows:

$$a = \frac{OC}{R}, \quad b = \frac{AC}{R}. \quad (6)$$

The coordinates of points A and E in the xyz system will be (0, aR, bR) and (R sin $\theta$  sin $\varphi$ , R sin $\theta$  cos $\varphi$ , R cos $\theta$ ) respectively, and the distance between them is expressed as:

$$r = |AE| = R \sqrt{1 + a^2 + b^2 - 2a \sin \theta \sin \varphi - 2b \cos \theta}. \quad (7)$$

From the scalar product of vectors  $\vec{R}$  and  $\vec{r}$  we obtain:

$$\cos(\vec{n}_r, \vec{n}_R) = \frac{R}{r} [1 - a \sin \theta \sin \varphi - b \cos \theta]. \quad (8)$$

Similarly,  $\cos \zeta$  is obtained from the scalar product of vectors  $\vec{r}$  and  $\vec{AD}$ :

$$\cos \zeta = \frac{R}{r} [(\cos \theta - b) \sin \alpha - (\sin \theta \sin \varphi - a) \cos \alpha]. \quad (9)$$

By substituting Eqs. (7)-(9) in Eq. (5), we obtain the expression to calculate the density of ion current at any point on the surface of a stationary substrate holder:

$$j_s(\theta, \varphi) = j_0(R) \frac{[(\cos \theta - b) \sin \alpha - (\sin \theta \sin \varphi - a) \cos \alpha]^n (1 - a \sin \theta \sin \varphi - b \cos \theta)}{(1 + a^2 + b^2 - 2a \sin \theta \sin \varphi - 2b \cos \theta)^{3/2 + n/2}}. \quad (10)$$

In the case when  $n = 1$  the expression, Eq. (10) becomes:

$$j_s(\theta, \varphi) = j_0(R) \frac{[(\cos\theta - b)\sin\alpha - (\sin\theta\sin\varphi - a)\cos\alpha](1 - a\sin\theta\sin\varphi - b\cos\theta)}{(1 + a^2 + b^2 - 2a\sin\theta\sin\varphi - 2b\cos\theta)^2}. \quad (11)$$

The value of  $j_0(R)$  can be directly measured by the probe placed on the beam axis along  $\vec{m}$  at the distance  $R$  from the ion source, or calculated as  $j_0(R) = j_0(r_0) \cdot r_0^2 / R^2$  from the measurement performed along  $\vec{m}$  at some other distance  $r_0$ .

### 5.7.2 B. Rotating spherical cap

If the spherical surface is rotated around the  $z$  axis with a constant angular velocity, then over many rotations the total effect of the ion bombardment will be the same for all points located at a fixed polar angle  $\theta$ . In order to determine the distribution of the ion current density on the rotating sphere we introduce the current density  $\bar{j}_s(\theta)$  averaged over the azimuth angle  $\varphi$ :

$$\bar{j}_s(\theta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} j_s(\theta, \varphi) d\varphi. \quad (12)$$

By using Eq. (11) in Eq. (12), we obtain:

$$\bar{j}_s(\theta) = \frac{j_0}{R^2(1 + a^2 + b^2 - 2b\cos\theta)^2} \left\{ \frac{P_1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{(1 - Q\sin\varphi)^2} - \frac{P_2}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin\varphi d\varphi}{(1 - Q\sin\varphi)^2} + \frac{P_3}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2\varphi d\varphi}{(1 - Q\sin\varphi)^2} \right\}, \quad (13)$$

where

$$P_1 = [(\cos\theta - b)\sin\alpha + a\cos\alpha](1 - b\cos\theta), \quad (14)$$

$$P_2 = [(\cos\theta - b)a\sin\alpha + a^2\cos\alpha + \cos\alpha(1 - b\cos\theta)]\sin\theta, \quad (15)$$

$$P_3 = a\cos\alpha\sin^2\theta, \quad Q = \frac{2a\sin\theta}{1 + a^2 + b^2 - 2b\cos\theta}. \quad (16)$$

The integrals in Eq. (13) are calculated<sup>11</sup> as follows:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{(1 - Q\sin\varphi)^2} = \frac{1}{(1 - Q^2)^{3/2}}, \quad (17)$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin\varphi d\varphi}{(1 - Q\sin\varphi)^2} = \pm \frac{Q}{(1 - Q^2)^{3/2}}, \quad (18)$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi d\varphi}{(1-Q \sin \varphi)^2} = \frac{1}{B^2} \left[ 1 - \frac{1-2Q^2}{(1-Q^2)^{3/2}} \right]. \quad (19)$$

By placing Eqs. (17)-(19) in Eq. (13), we obtain the final expression to calculate the average ion current density on the surface of the rotating substrate holder for any polar angle  $\theta$ :

$$\bar{j}_s(\theta) = \frac{j_0}{R^2(1+a^2+b^2-2b\cos\theta)^2} \left\{ \frac{A_3}{B^2} + \frac{1}{(1-B^2)^{3/2}} \left[ A_1 - A_2 B + \left( 2 - \frac{1}{B^2} \right) A_3 \right] \right\}. \quad (20)$$

In the next section we use this expression to evaluate the optimal position of ion source.

Another possible way to calculate  $\bar{j}_s(\theta)$  is to do it numerically by averaging  $j_s(\theta, \varphi)$  values calculated from Eq. 10 for different  $\varphi$ . Since  $j_s(\theta, \varphi)$  is rather smooth (see Figs. 4-6), 20-60 points per  $\theta$  would give enough precision. This approach allows one to take into account the shadow mask, often used in IAD processes. The mask limits should be expressed by terms  $\varphi_1(\theta)$  and  $\varphi_2(\theta)$ . The values of  $j_s(\theta, \varphi)$  for  $\varphi_1(\theta) < \varphi < \varphi_2(\theta)$  are equal to zero in this case.

It should be noted that in the case of ion beam pointing vertically upward ( $\alpha = 90^\circ$ ), Eqs. (11) and (20) are equivalent to Eqs. (2a) and (6) given by Behrndt<sup>8</sup> for the deposition rate of the material evaporated from a small surface source.

## 5.8 Optimal position of ion source

In this section we used the approach described above in order to find the optimum position of the ion source with respect to the current uniformity in our specific case: inside the BOXER Pro reactor. This approach includes a search for the most appropriate relations between the uniformity of ion current density distribution and a maximum value of ion current. The initial set of parameters was as follows: (see also Figs. 1 and 3):  $R = 68.5$  cm,  $OC = 20$  cm,  $AC = 15$  cm,  $I_d = 3$  A,  $r_0 = 47.5$  cm,  $j_0(r_0) = 0.49$  A/m<sup>2</sup>,  $a = 0.29$ ,  $b = 0.22$ ,  $\alpha = 75^\circ$ ,  $0 < \theta < 30^\circ$ .

For this geometry where the ion source is at the bottom plate of the reactor the whole substrate holder is seen from the ion source at polar angles  $0 < \zeta < 90^\circ$  and at distances  $44 \text{ cm} \leq r \leq 68 \text{ cm}$ . That makes Eq. 1 applicable to our case and, so Equations (11) and (20).

As expected, the distribution of ion current density is very uneven on the stationary substrate carrier (Fig. 4a). The maximum current density in the region close to the ion source is 2.3 A/m<sup>2</sup>,

while the most distant parts of the surface receive  $j_s = 0.9 \text{ A/m}^2$ . In the case of a rotating sphere (Fig. 4b) the ion current density is distributed more evenly: from  $1.7 \text{ A/m}^2$  in the centre to  $1.45 \text{ A/m}^2$  at the edges. A comparison of the profiles on the stationary and rotating substrate carrier ( $j_s(\theta, \pi/2)$  and  $\bar{j}_s(\theta)$ ) is given in Fig. 5. The ion current density variations as a function of the azimuth angle  $\varphi$  for different angles  $\theta$  are presented in Fig. 6.

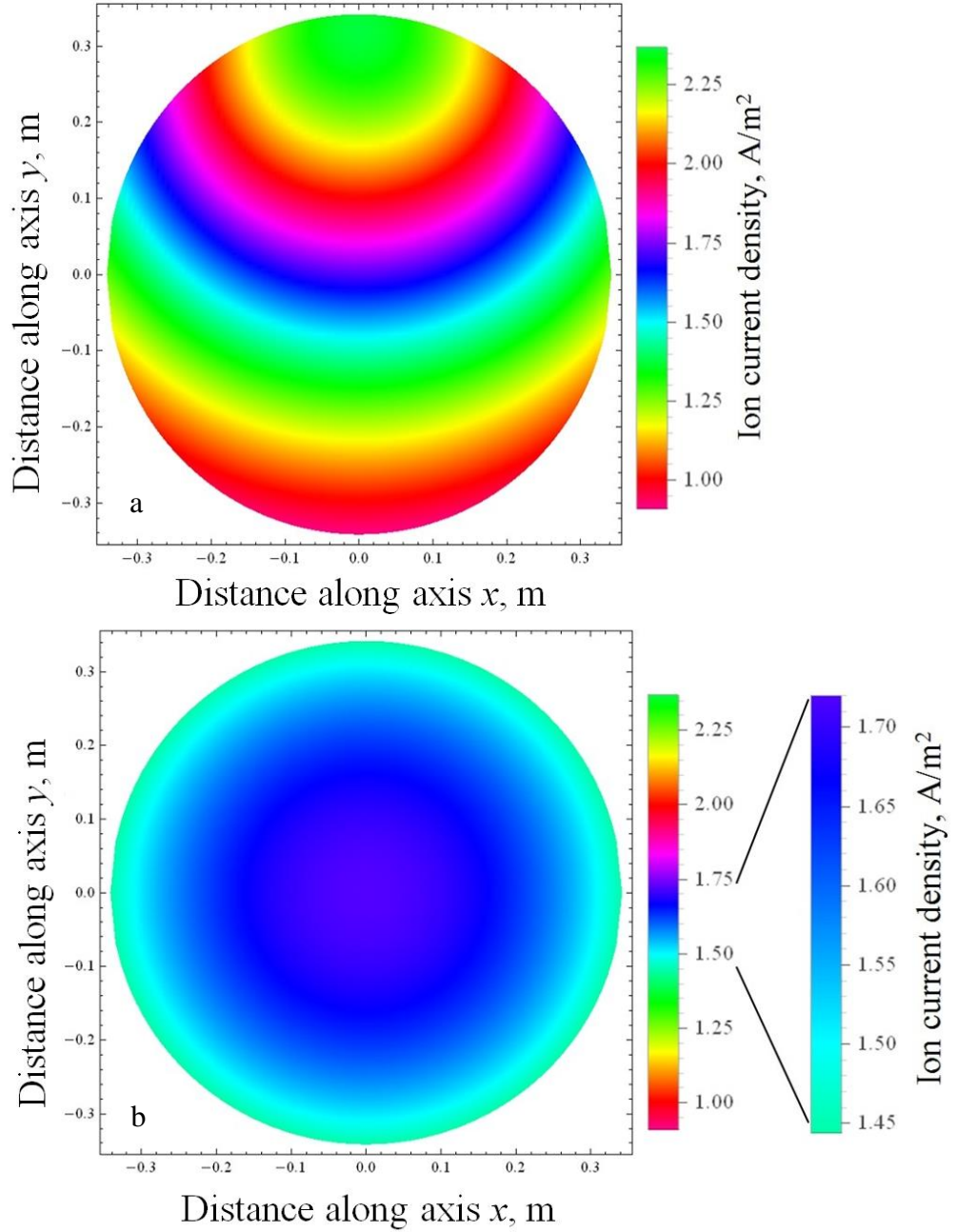


Figure 4. Projection of the distribution of the ion current density on xy plane for a discharge current of 3 A on a stationary (a) and rotating (b) substrate;  $a = 0.3$ ,  $b = 0.23$ ,  $\alpha = 75^\circ$ .

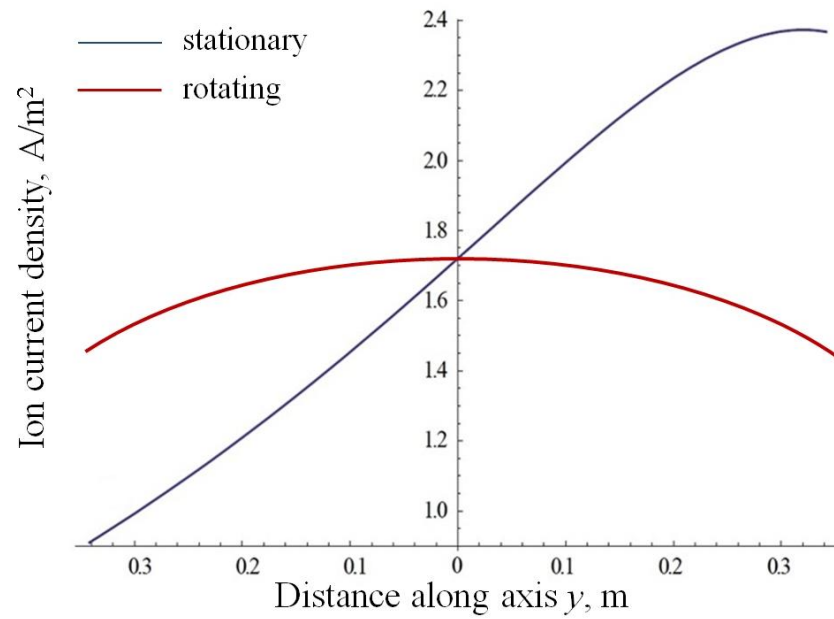


Figure 5. Profile of the ion current density along the axis  $y$  for a discharge current of 3 A on stationary and on rotating substrates;  $a = 0.3$ ,  $b = 0.23$ ,  $\alpha = 75^\circ$ .

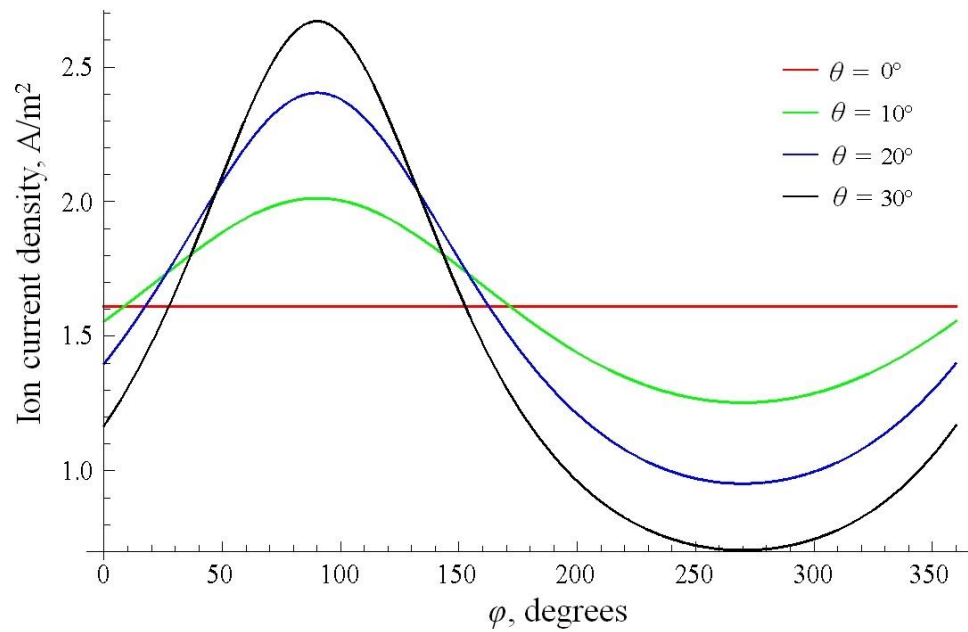


Figure 6. Ion current density variation as a function of the azimuth angle  $\phi$  for different values of  $\theta$ ;  $a = 0.3$ ,  $b = 0.23$ ,  $I_d = 3$  A.

Equation (20) allows one to analyze the effect of ion source position and inclination on the uniformity of the ion dose over the rotating substrate holder. Two examples of  $\bar{j}_s(\theta)$  calculated for different values of  $\alpha$  and  $a$  are presented in Figs. 7a and 7b, respectively. All other parameters were kept constant. It can be seen that the distribution becomes more flat, and that the overall intensity is decreasing when both,  $\alpha$  and  $a$  are increasing.

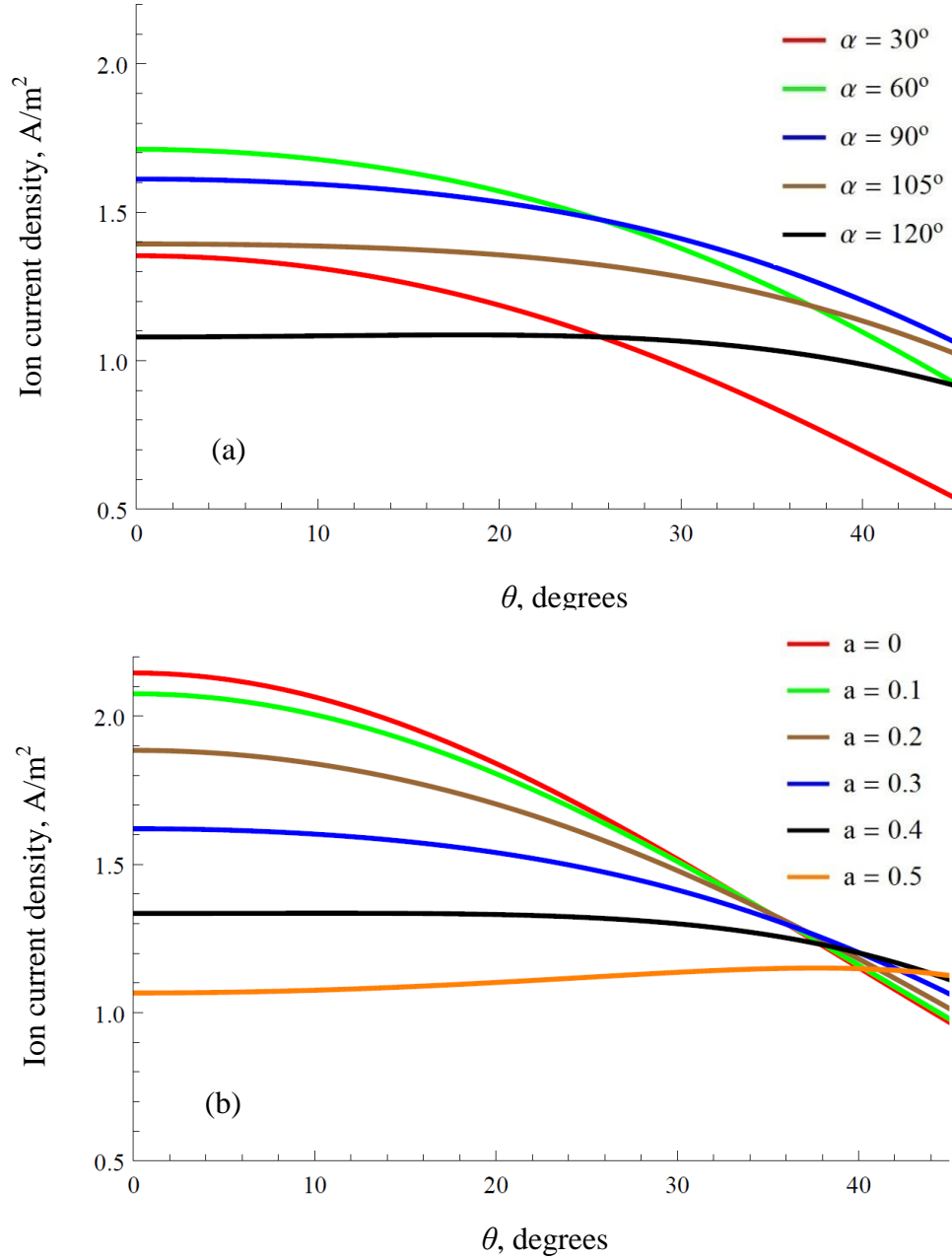


Figure 7. Ion current density variation as a function of the polar angle  $\theta$  at  $I_d = 3$  A: (a) for different values of  $\alpha$ ;  $a = 0.3$ ,  $b = 0.23$ , (b) for different values of  $a$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $b = 0.23$ .

Several different approaches can be used to characterise the uniformity of the ion current density, including the variance or standard deviation from the mean value, weighted or not. Here we follow the approach of Kaufman et al<sup>9</sup>, introducing the normalized maximum difference value  $u$ :

$$u = \frac{\bar{j}_{\max} - \bar{j}_{\min}}{\bar{j}_{\max} + \bar{j}_{\min}} \cdot 100\%, \quad (21)$$

where  $\bar{j}_{\max}$  and  $\bar{j}_{\min}$  are the maximum and minimum  $j_s(\theta, \varphi)$  values at any fixed set of geometrical parameters. The meaning of this parameter is that all points on the substrate holder will be treated within  $(100 \pm u)\%$  interval of the ion dose; the lower the value of  $u$ , the better is the uniformity of the ion treatment.

The value of  $u$  for the initial set of parameters described at the beginning of this section is 44.5% at the stationary substrate (Fig. 4a), and it is 8.5% on the rotating substrate (Fig. 4b). While this latter value might be sufficient for the ion cleaning step, a better uniformity ( $u < 2\%$ ) is usually desired for the IAD process. Figure 8a represents  $u$  as a function of the parameters  $\alpha$  and  $a$ . The configuration when the source is in the centre, pointing vertically upward ( $a = 0$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ) gives the worst uniformity ( $u = 17\%$ ). When the source is moved off-centre, at first  $u$  decreases for all values of  $45^\circ < \alpha < 135^\circ$ , but at some point, for the configurations where the ion source is pointing too close to the edge of calotte, it starts to increase again. A minimum value of  $u$  of about 0.4% is reached for the highest allowed distance from the center,  $a = 0.5$ , at optimum  $\alpha = 70^\circ$ .

In addition to uniformity, the intensity of the ion current should be also taken into consideration. The total ion current,  $I_{\text{sub}}$ , coming to the substrate surface,  $S$ , limited by the angles  $0 < \theta < \theta_{\max}$  ( $\theta_{\max} = 30^\circ$  in our case) is equal to:

$$I_{\text{sub}} = \int_S \vec{j} d\vec{s} = \int_S j_s(\theta, \varphi) ds = R^2 \int_0^{\theta_{\max}} \int_0^{2\pi} j_s(\theta, \varphi) d\varphi \sin \theta d\theta \stackrel{(12)}{=} 2\pi R^2 \int_0^{\theta_{\max}} \bar{j}_s(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (22)$$

Then, the mean value  $j_e$  of the  $j_s(\theta, \varphi)$  over  $S$  can be calculated as:

$$j_e = \frac{I_{\text{sub}}}{A} = \frac{\int_0^{\theta_{\max}} \bar{j}_s(\theta) \sin \theta d\theta}{1 - \cos \theta_{\max}}, \quad (23)$$



where  $A = 2\pi R^2 \int_0^{\theta_{\max}} \sin \theta d\theta$  is the area of the spherical cap.

The ratio of the substrate current to  $I_{\text{total}}$  (Eq.3) gives a measure of how effectively the ion source is used. A graph of  $I_{\text{sub}}/I_{\text{total}}$  as a function of parameters  $\alpha$  and  $a$  is presented in Fig. 8b.  $I_{\text{sub}}/I_{\text{total}}$  reaches its highest value for  $a = 0$  and  $\alpha = 90^\circ$ , as one would expect from the system symmetry, then it monotonically decreases with increasing  $a$ . For each value of  $a$  there is an optimum value of  $\alpha$  for which the current is maximum. This value shifts gradually from  $90^\circ$ , for  $a = 0$ , the central position, to  $60^\circ$  for  $a = 0.5$ .

Clearly, the minimum value of  $u$  and maximum of  $j_e$  do not coincide and some optimisation criteria should be established. The optimization strategy we have chosen here consists in setting the maximum allowed value of  $u$ , and then choosing  $a$  and  $\alpha$  in a way to maximize  $j_e$ . The result of such an approach for  $u = 2\%$  is shown in Table 1 along with few other sets of parameters discussed earlier.

Table 1. The values of  $j_e$ ,  $I_{\text{sub}}/I_{\text{total}}$  and  $u$  for various sets of parameters  $a$  and  $\alpha$ .

Point	$a$	$\alpha$	$j_e$ [A/m <sup>2</sup> ]	$I_{\text{sub}}/I_{\text{total}}$	$u$ [%]	Comment
1	0	$90^\circ$	1.58	0.19	17	Max. current
2	0.3	$75^\circ$	1.39	0.17	8.5	Initial set
3	0.41	$85^\circ$	1.18	0.14	2.0	Optimal set
4	0.5	$70^\circ$	1.08	0.13	0.4	Max. uniformity

It is worth noting here that, according to our calculations, less than 20% of the total ion current is collected by the substrate. The rest arrives at the chamber walls and shields, leading to undesired re-sputtering and possible contamination of the depositing films. Bringing the ion source closer to the substrate holder (increasing  $b$ ) could improve the efficiency. However, implementation of this option is limited by possible obstruction of the evaporation flux coming from the centre of the bottom plate. Using an ion source with a more narrow angular distribution ( $n > 1$ ) would help to alleviate this problem.

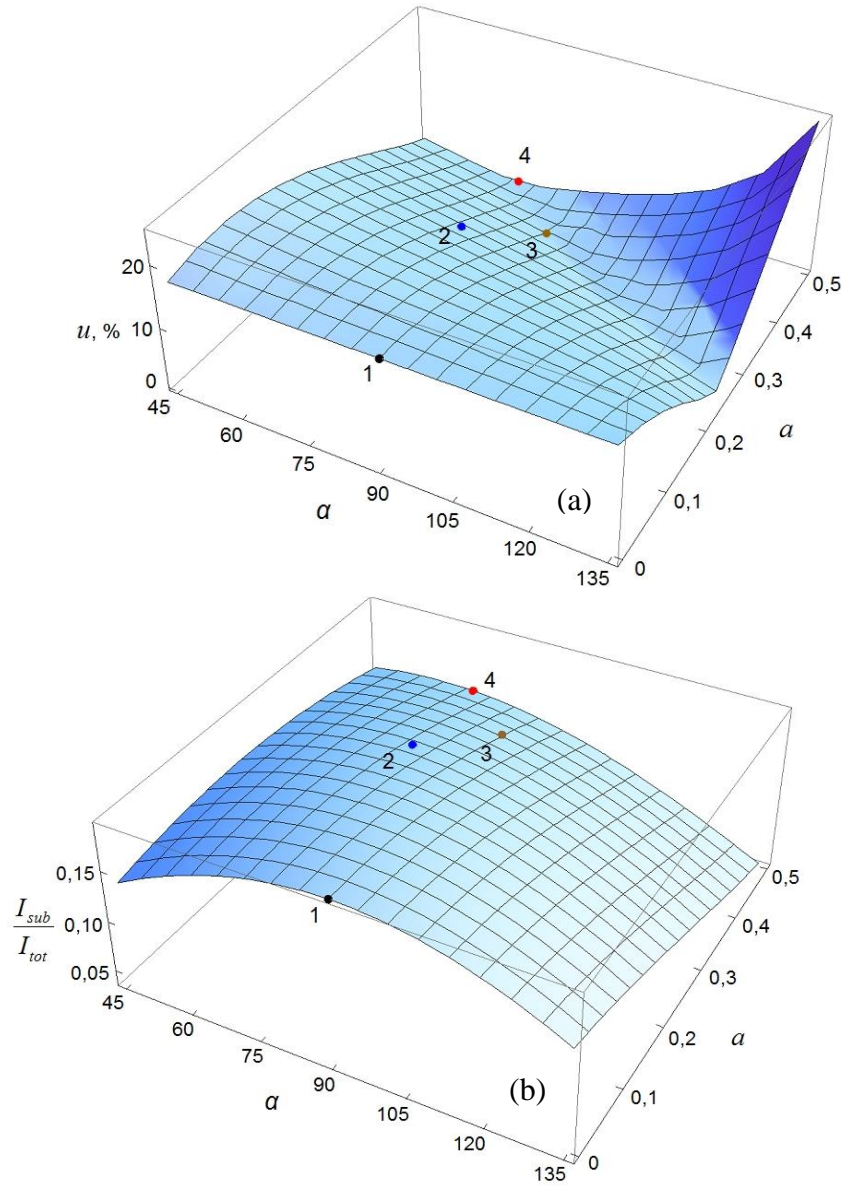


Figure 8. 3D representation of the ion current uniformity (a) and efficiency (b) on the rotating substrate:  $I_d = 3$  A. Point 1 ( $a = 0$ ) corresponds to the maximum of current ratio on the surface; point 2 ( $a = 0.3$ ) corresponds to the initial set; point 3 ( $a = 0.4$ ) corresponds to the optimum of non-uniformity on the surface for  $\alpha = 90^\circ$ ; point 4 ( $a = 0.5$ ) corresponds to the minimum of ion current non-uniformity on the surface.

## 5.9 Conclusions and final remarks

The analytical expression presented in this work allows one to calculate the ion current density distribution on the stationary substrate having a shape of a spherical cap. The ion beam shape was approximated by a  $\cos^n$  function. We also show a solution for the rotating substrate  $j_s(\theta)$  in the case when  $n = 1$ . These formulas allow one to evaluate, predict and optimize the uniformity of ion current density during the ion assisted processes in box coaters or similar systems.

As an example, we used the analysis proposed here for optimizing the position and inclination of an end-Hall ion source inside the BOXER Pro reactor in order to increase the effectiveness and uniformity of ion assistance. We describe one possible strategy for such optimization, and we indicate that other valid approaches can be developed, depending on the particular application.

In many of the applications considered here some shadow masks are installed in front of the rotating substrate. In such case, numerical averaging seems to be preferable compared to a pure analytical solution. An open source graphic user interface<sup>12</sup> developed in our laboratory may be used for such uniformity evaluations.

The measurements of ion energy distributions in a box coater demonstrate that ions arrive with essentially the same energy at all points of the substrate. However, the angular dependence of the efficiency of transfer of this energy to the growing film surface was not considered here. Other important effects such as the contribution of scattered and recoiled atoms on the uniformity and efficiency of ion treatment are also beyond the scope of the present work.

The results presented here are also applicable to other types of systems using the cosine-shape sources. As an example, at some distance, the shape of the flux of metal particles sputtered from a magnetron target can be approximated by the  $\cos^n$  dependence<sup>13</sup>. One can thus use the same approach to calculate the thickness uniformity of the film deposited inside a rotating spherical cap substrate (e.g., a mirror) using an inclined magnetron placed off-axis.

## 5.10 Acknowledgments

This work was performed within the program of the Multisectorial Industrial Research Chair in Coatings and Surface Engineering supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada.

## References

- <sup>1</sup>J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, R. J. Gambino, and H. R. Kaufman, “Modification of Thin Film Properties by Ion Bombardment During Deposition”, in *Ion Bombardment Modification of Surfaces: Fundamentals and Applications* (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- <sup>2</sup>J. B. Oliver, D. Talbot, *Appl Opt.* **45**, 3097 (2004).
- <sup>3</sup>H. Fabricius, in “Advances in Optical Interference Coatings”, *Proc. SPIE* **3738**, 85 (1999).
- <sup>4</sup>Staff of Kaufman & Robinson, Inc., “End-Hall Processing with a Nonplanetary Rotating Stage”, Technical Report TR-01, Kaufman & Robinson Inc, USA (2006).
- <sup>5</sup>H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters* (CRC Press/Taylor & Francis, 4<sup>th</sup> ed., Boca Raton, 2010).
- <sup>6</sup>R. J. Hill, *Physical Vapor Deposition* (Temescal, 2<sup>nd</sup> ed., Berkeley, 1986).
- <sup>7</sup>C. Liu, C. Guo, M. Kong, B. Li, *Chin. Opt. Lett.* **11**, S10213 (2013).
- <sup>8</sup>K. H. Behrndt, “Thickness uniformity on rotating substrates”, in *Transactions of the Tenth National Vacuum Symposium of the American Vacuum Society*, (Macmillan, New-York, 1963), pp. 379-384.
- <sup>9</sup>H. R. Kaufman and the staff of Kaufman & Robinson Inc., *Application of Broad-Beam Ion Sources: An Introduction* (Kaufman & Robinson Inc., Colorado, 2011).
- <sup>10</sup>H. R. Kaufman, R. S. Robinson, and R. I. Seddon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2081 (1987).
- <sup>11</sup>I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals* (Elsevier, Academic Press, 7<sup>th</sup> ed., CA, 2007), edited by A. Jeffrey and D. Zwillinger.
- <sup>12</sup>IonAssistant GDI, <http://larfis.polymtl.ca/index.php/en/links/IonAssistant>.
- <sup>13</sup>J. Capek, M. Hala, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha and L. Martinu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 205205 (2013).

## **CHAPITRE 6    ARTICLE 2. ASSESSMENT OF CRITICAL ION ENERGY PER DEPOSITED ATOM FOR ION ASSISTED DEPOSITION OF DENSE $\text{SiO}_2$ AND $\text{TiO}_2$ OPTICAL COATINGS**

### **6.1    Présentation de l'article 2**

Ce paragraphe est dédié aux propriétés des couches minces de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  obtenues par l'évaporation avec l'assistance ionique. Deux aspects particuliers sont explorés dans l'article présenté ci-dessous :

D'une part, les propriétés des couches minces et leur microstructure sont reliées avec le niveau de bombardement ionique, et d'autre part, le contrôle de la densité des couches minces est effectué à l'aide de l'un des paramètres quantitatifs – l'énergie par atome déposé. Nous avons utilisé plusieurs techniques indépendantes pour mesurer les paramètres qui caractérisent la microstructure des couches minces (la densité de la couche, la porosité, la quantité des vapeurs d'eau résiduelle dans la couche mince, etc.).

La caractérisation des couches minces est un sujet largement étudié dans notre laboratoire, et qui a fait l'objet de thèses de doctorat et mémoires de maîtrise. Les principaux avantages de notre approche sont les suivants :

- application de l'approche permet d'établir une liaison directe entre les propriétés des couches minces, leur microstructure et le niveau de bombardement ionique ;
- l'introduction du paramètre d'énergie par atome déposé permet de quantifier le niveau de bombardement ionique sur la propriété ;
- l'étude des propriétés des couches minces qui sont très sensibles aux changements de la microstructure et à l'environnement (l'absorption de l'eau) détermine quand les propriétés des couches minces se stabilisent ;
- le contrôle sur la densité de la couche mince permet de trouver des paramètres optimaux afin d'obtenir des revêtements optiques de haute qualité.

L'article présenté ci-dessous approfondit ces idées afin d'obtenir des couches minces avec une structure dense et avec les propriétés souhaitables pour les applications industrielles. Nous étudions comment les propriétés du film et sa microstructure sont corrélées avec le niveau de bombardement ionique et comment contrôler la densité des couches minces.

## 6.2 Authors

V. Marushka, O. Zabeida, T. Schmitt, R. Vernhes, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu

Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP) and Department of Engineering Physics, Polytechnique Montréal, P. O. Box 6079, Station Centre-Ville,

Montréal, Québec, H3C-3A7, Canada

## 6.3 Abstract

Electron beam ion assisted deposition (IAD) is one of the principal methods used for the fabrication of optical coatings. In this work, we investigate the effect of ion bombardment, using an End-Hall ion source providing a bi-modal ion energy distribution function, on the microstructural and chemical composition of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  coatings, which are widely used in optical interference filters. The mechanical and optical characteristics of the coatings are systematically evaluated by nanoindentation, stress measurements and UV-VIS ellipsometry, while the film density is assessed by applying complementary techniques such as quartz crystal microbalance (QCM) measurements, Rutherford Back Scattering (RBS) and infrared ellipsometry (IR-VASE). The water content in the films is determined by dynamically measuring the evolution of stress and refractive index under dry and humid environments, providing insight in the films' stability. This approach enables us to quantify the critical ion energy per deposited atom required for the fabrication of dense, stable  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  coatings (25 eV/atom and 45 eV/atom, respectively).

## 6.4 Introduction

Optical coatings are used in a great variety of applications ranging from eyewear to precision optics and touch screens [1, 2]. During their lifetime, the coatings should resist temperature and humidity variations, mechanical solicitations and harsh corrosive environments [3]. Therefore, in addition to the requirements with respect to their intrinsic optical properties such as refractive index, absorption and scattering, the mechanical characteristics and environmental stability of real-life optical coatings are of primary concern [4].

Apart from the chemical composition, the film density is the most important parameter affecting other properties of the most frequently amorphous films. Indeed, films presenting a high packing density are usually harder and more stable, while porous coatings are permeable to water vapor and other gases that can negatively affect their mechanical, electrical and optical behavior. Thus the control of the film density during the deposition process and its post-deposition evaluation was addressed since the early days of applied optical coatings [5, 6], and it remains relevant till now.

Physical vapour deposition (PVD) techniques, particularly the e-beam evaporation and magnetron sputtering processes [2, 3, 7], are the most widely used choices for the deposition of high quality optical films. In the case of evaporation, the density and microstructure of the coatings are determined mainly by the ratio of the substrate temperature to the melting temperature of the deposited material, as described in the structure zone model formulated by Movchan and Demchishin in 1969 [8] and J. Thornton in 1974 [9]. In the case of sputtering, the situation is much more complex, and a number of process parameters can affect film growth: these include system geometry, working pressure, energetic conditions on the target, and substrate temperature and bias. [10].

In order to quantitatively relate the film deposition conditions to the film microstructure and other characteristics, it has been proposed, in a simplified way, to introduce a general physical parameter, the energy per deposited atom [5, 11, 12]:

$$E_p \cong \bar{E}_i \frac{\Phi_i}{\Phi_n}, \quad (1)$$

where  $\bar{E}_i$  is the mean ion energy,  $\Phi_i$  is the flux of the bombarding ions, and  $\Phi_n$  is the flux of condensing atoms. We consider here that the input of the kinetic and condensation energies of depositing particles is negligible compared to that of ions. Although it was reported that this parameter presents limitations and cannot be considered to be universal [13], it remains a valuable tool in many situations, for instance: (i) to compare different processes in terms of average energy provided at the film surface [4,5]; (ii) within a specific process, to determine a clear pathway to follow in order to improve the film microstructure [6]; and (iii) to assess the critical energy at which films with optimal microstructure can be obtained [14].

The notion of critical energy is important not only for the quality of the coatings but also as a means to understand, in a quantitative way, the mechanism of film growth. Indeed, it was shown that when a critical energy is reached, bombarding ions have enough energy to penetrate below the film surface and to displace atoms, leading to the suppression of columnar microstructure and to the complete densification of the material [15]. Operating at lower energies generally causes the porosity to increase, while higher energies may increase the film stress and the density of defects in the material. This approach has been taken even further, while considering ions from different segments of the generally broad ion energy distribution function (IEDF) on the broadening of interfaces. In fact, excellent agreement between experiment and modeling has been achieved for the width of the interface between individual layers [16].

In the present work, we employed ion-assisted deposition (IAD), using an end-Hall ion source, to study the impact of  $E_p$  on the microstructure and properties of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  coatings, which are widely used in optical interference filters. The IAD process is particularly interesting in this context since it consists of two separate sources: an e-beam evaporation source and an ion source. Therefore, this setup allows one to independently adjust the flux of neutral and ionized particles as well as the ion energy, thus providing full control over  $E_p$ . The objectives of this study are threefold: (i) to correlate  $E_p$  with the film density in an unambiguous way by applying different complementary film and process characterization techniques; (ii) to gain a more detailed knowledge of the impact of  $E_p$  on film stability, particularly in terms of optical and mechanical performance; and (iii) to determine the critical energy leading to dense and stable  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  coatings. This may be generalized to other deposition systems or PVD processes.



## 6.5 Experimental methodology

Experiments were carried out in a box coater system (BOXER PRO, Leybold Optics) schematically illustrated in Fig. 1a. The e-beam evaporation source (electron beam gun HPE 6 – High Performance Evaporator, Leybold Optics) was placed in the center of the chamber, while a gridless End-Hall ion source (EH-1000, Kaufman & Robinson Inc.) [17] was mounted 20 cm off center, inclined at 15 degrees toward the center. Within the ion source (see Fig. 1b) the working gas ( $O_2$ ) was introduced at a constant flow of 25 sccm. The ion beam characteristics were controlled by setting the discharge (or anode) current value,  $I_d$ . The discharge (anode) voltage,  $V_d$ , was automatically adjusted to keep  $I_d$  constant. The current through the tungsten filament cathode,  $I_c$ , was tuned to reach an electron emission current,  $I_e$ , 5% higher than  $I_d$  in order to ensure the effective neutralisation of positive charges brought by the ion beam to the film surface.

Ion current density,  $J_i$ , and the IEDF were measured using a three-grid ion energy analyzer (Semion, Impedans Ltd.) [18]. The analyzer was set up as follows (see Fig. 1c): the first grid was grounded, while an electron-rejecting potential of -30 V was applied to the second grid; the scanning potential,  $V_s$ , applied to the third grid, was varied from -50 to 300 V; the ion current,  $I_i$ , was measured on the collector, which was kept at a constant potential of -30 V. The IEDFs were obtained from the derivative  $dI_i/dV_s$ . No film deposition was carried out during the evaluation of  $J_i$  and IEDF in order to avoid dielectric film accumulation on the grids. The average ion energy of the ion beam  $\bar{E}_i$  can be obtained directly from the IEDF as

$$\bar{E}_i = \frac{\int_0^{V_{MAX}} \left( \frac{dI_i}{dV_s} \cdot eV_s \right) dV_s}{I_i} . \quad (2)$$

$SiO_2$  and  $TiO_2$  single layer films were deposited on 50 mm diameter c-Si (100) wafers (thickness 300  $\mu m$ ). The deposition rate was monitored using a Quartz Crystal Microbalance (QCM) installed in the centre of the substrate holder (see Figure 1a). During the process, the electron beam current was automatically adjusted in order to keep the deposition rate constant at 0.2  $\mu g.cm^2.s^{-1}$ .

The total mechanical stress in the coatings,  $\sigma$ , was evaluated from curvature measurements of the Si wafers prior to and after the deposition using a stress measurement system (Flexus FLX-2900, Tencor Corp.) and the Stoney equation [19]. Hardness and Young's modulus were assessed by

depth sensing nanoindentation (Triboindenter, Hysitron, Inc.), using a Berkovich pyramidal tip and applying the Oliver and Pharr method [20]. The refractive index,  $n$ , and thickness,  $d$ , of the deposited films were determined in the 300-1000 nm wavelength range using a spectroscopic ellipsometer (RC2, J.A. Woollam Co.). The Tauc-Lorentz equation [21] was used to model the refractive index dispersion. All values of  $n$  in this paper are given for the wavelength of 550 nm. The Flexus and the RC2 instruments were also employed to evaluate the sensitivity of the films to humidity. This was accomplished by exposing the coatings to dry  $N_2$  and ambient air (%HR  $\sim$  45%) while dynamically measuring the variation in both film stress,  $\Delta\sigma$ , and refractive index,  $\Delta n$ .

Two different methods were used to evaluate the film density. In the first one, the density was determined from the deposited mass measured by QCM and the thickness obtained from ellipsometric measurements. In the second one, Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS, 2 MeV  $He^+$  ions, angle of incidence  $170^\circ$ ) was used to determine the density from the number of atoms per unit of surface, coupled to the film thickness. RBS was also used to assess the film composition, in particular the O:Si ratio for  $SiO_2$  films, and the O:Ti ratio for  $TiO_2$  films. It should be noted that for all the films studied in this work, these ratios were close to 2:1, indicating that the films were stoichiometric and that the density variations were solely due to the presence of porosity.

The chemical and microstructural characteristics of the films were also analyzed by Infrared Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (IR-VASE, J.A. Woollam Co.). IR-VASE spectra were acquired at  $50^\circ$  and  $60^\circ$  angles of incidence, with a spectral resolution of  $16\text{ cm}^{-1}$ , over the 500 to  $4000\text{ cm}^{-1}$  wavenumber range. The dielectric constant ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) of the films was obtained by fitting the ellipsometric angles  $\Psi$  and  $\Delta$  using a general oscillator model in the WVASE32 (J.A. Woollam Co.) software. The amount of absorbed water in the films was qualitatively evaluated by integrating the  $\epsilon_2$  spectrum over the  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  range, where absorption related to O-H bonds occurs. In addition, for stoichiometric  $SiO_2$  films, the area of the Si-O absorption band centered at  $1070\text{ cm}^{-1}$  is proportional to the film density. We have used RBS results to calibrate this proportionality.

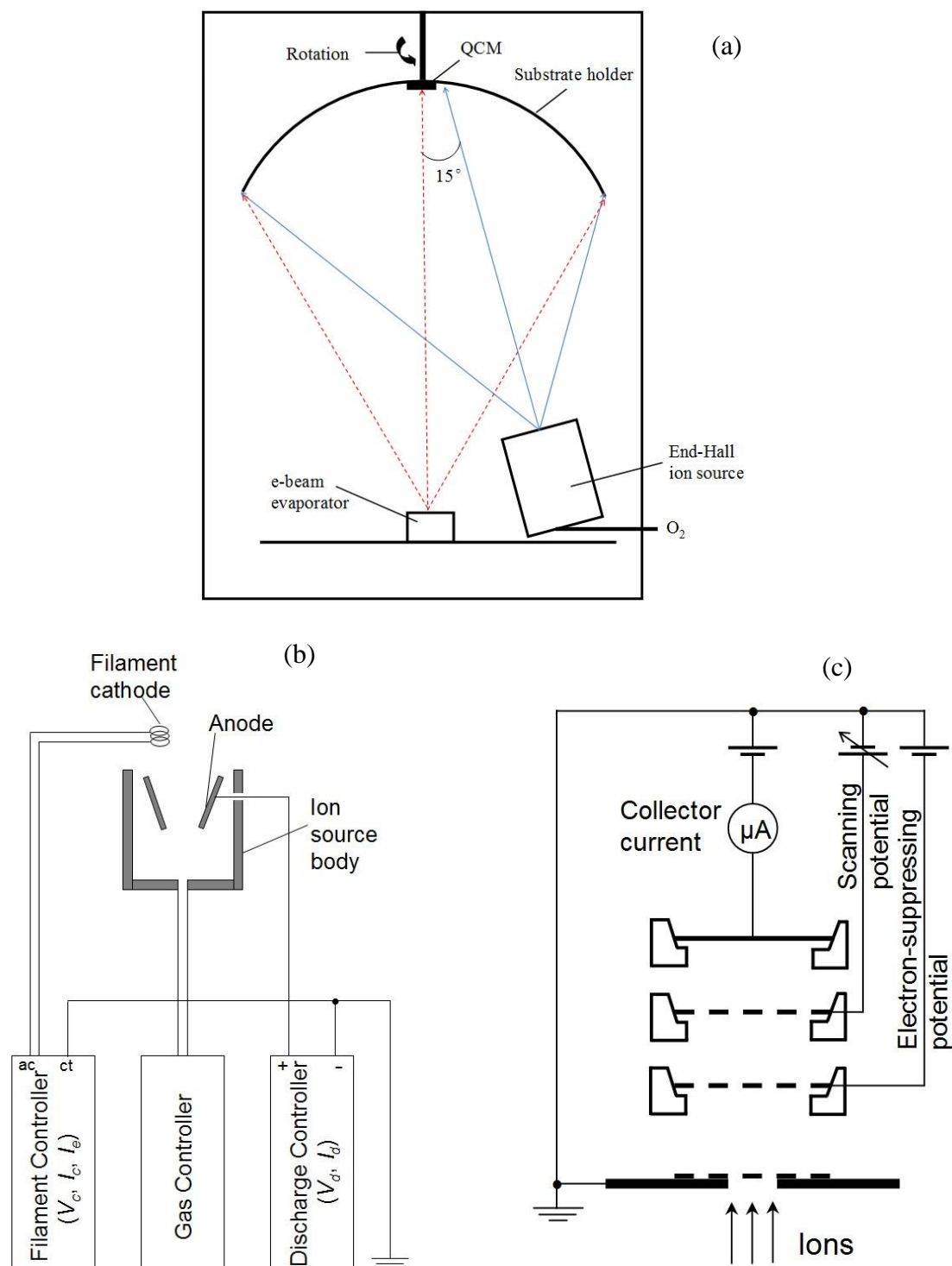


Figure 1. Schematic representation of the instruments used in this work: (a) Box-coater deposition system, (b) End-Hall ion source, (c) multi-grid retarding field ion energy analyser.

## 6.6 Results and discussion

### 6.6.1 Ion energy distributions and energy per deposited particle

We have evaluated the IEDFs and the  $E_p$  parameter under different discharge conditions while keeping the working oxygen gas flow constant at 25 sccm. IEDFs measured for oxygen at various discharge currents are illustrated in Fig. 2. The IEDFs show the presence of two groups of ions: (i) slow ions (with a mean ion energy  $\bar{E}_{i1} \approx 20$  eV), generated between the ion source and the substrates (in the beam propagation direction), and produced both by charge exchange and energetic electron collisions [22], and (ii) fast ions (with a mean ion energy  $\bar{E}_{i2} = 80$  to 200 eV), formed in the zone of acceleration in the anode region of the ion source (see Fig. 1b). The position of the second peak on the IEDF corresponds to about 90% of the discharge voltage value. We found that the total average ion energy  $\bar{E}_i$  in the beam obtained from these IEDFs (using Eq. (2)) is about 60% of the discharge voltage value (see Table 1), in agreement with results reported in the literature [17]. We also determined that the value of  $\bar{E}_i$  is about 65-70% of  $\bar{E}_{i2}$  (see Table 1).

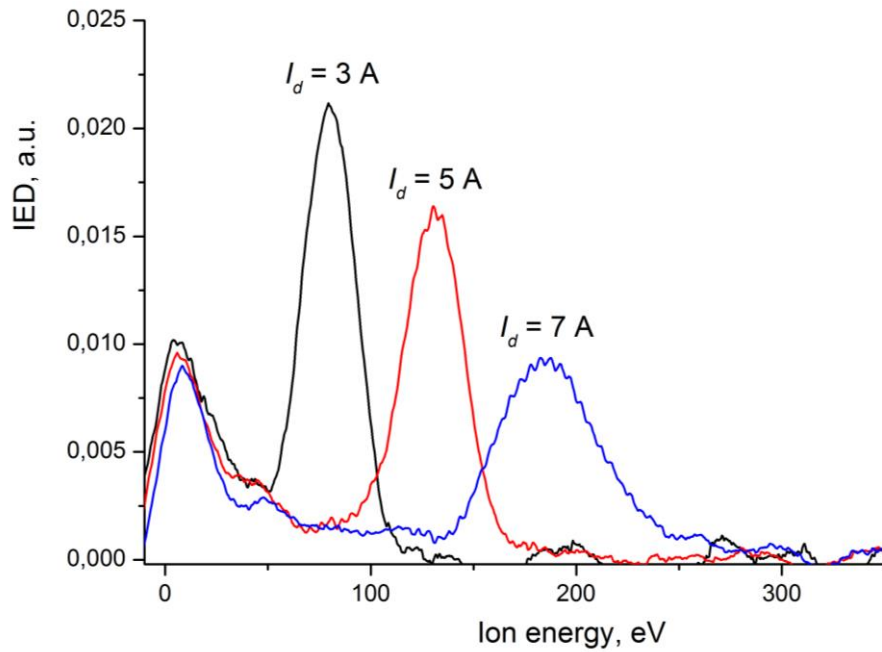


Figure 2. Ion energy distributions generated by the EH-1000 ion source (distance 47.5 cm, angle  $0^\circ$  from normal).

Table 1. Ion energies in the ion beam obtained from the IEDFs.

Discharge current, $I_d$ , A	Discharge voltage, $V_d$ , V	Mean energy of the slow ions, $\bar{E}_{i1}$ , eV	Mean energy of the fast ions, $\bar{E}_{i2}$ , eV	Total average ion energy, $\bar{E}_i$ , eV	Ratio $\frac{\bar{E}_i}{eV_d}$ , %
1	86	18	70	50	58
2	98	20	80	60	61
3	115	22	100	70	61
4	145	26	130	90	62
5	191	28	175	120	63
6	219	29	200	135	62
7	266	30	235	155	58

Despite the fact that the intensities of the two peaks are comparable, the energetic contribution of each of the two groups of ions is very different. If we replace the average energy  $\bar{E}_i$  by the energies  $\bar{E}_{i1}$  and  $\bar{E}_{i2}$  to obtain energies  $E_{p1}$  and  $E_{p2}$ , corresponding to  $\bar{E}_{i1}$  and  $\bar{E}_{i2}$  (see Eq. (1)), we find that the contribution of the  $E_{p2}$  values to the total energy  $E_p$  is approximately 90% (for example, for  $I_d = 3A$ ,  $E_{p2} = 6.2$  eV/atom and  $E_p = 7.2$  eV/atom). We cannot, however, ignore these low energy ions since they are still capable to displace atoms on the surface of the growing film, and so participate in its densification. For this reason, and for simplicity, we used the total average energy  $\bar{E}_i$  in our calculations of  $E_p$ .

The experimentally determined IEDFs allowed us to estimate  $E_p$  for each set of deposition conditions of the  $SiO_2$  and  $TiO_2$  films using Eq. (1). In each case, the flux of condensing atoms,  $\Phi_n$ , was determined from the measured film density,  $\rho$ , and the deposition rate,  $R_A$ :

$$\Phi_n = R_A \rho \frac{N_A}{M}, \quad (3)$$

where  $M$  is the molecular weight of the deposited material, and  $N_A$  is Avogadro's number.

The effect of the ion source discharge current  $I_d$  on  $E_p$  is presented in Fig. 3. It shows that an increase of  $I_d$  leads to a faster-than-linear increase of  $E_p$ . This is explained by the fact that, for a constant gas flow, the rise of  $I_d$  is directly related to the increase of the discharge voltage  $V_d$ . Since  $V_d$  and  $I_d$  have a direct impact on  $\bar{E}_i$  and  $\Phi_i$ , respectively, the concurrent increase of both parameters will result in a nearly parabolic increase of  $E_p$  (see Eq. 1). Fitting the curves presented in Fig. 3 with a power relationship  $E_p \sim I_d^m$  provides a value of  $m = 2.05$  for  $\text{SiO}_2$  films and  $m = 2.25$  for  $\text{TiO}_2$  films.

The relationship between  $E_p$  and the mechanical and optical characteristics of the deposited films is discussed in the next section.

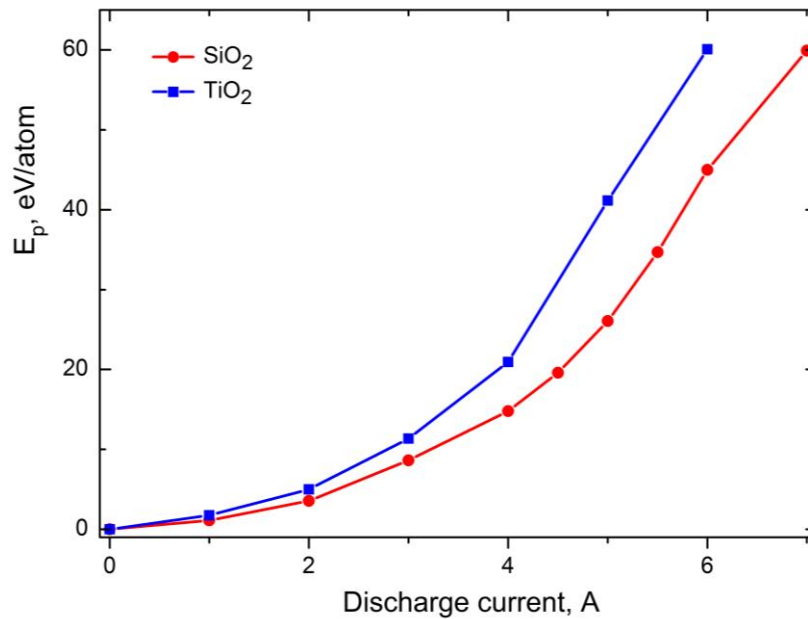


Figure 3. Effect of discharge current on the energy per deposited atom,  $E_p$ , for  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  films

### 6.6.2 Film densification by ion bombardment and the film properties

The density of the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  IAD films,  $\rho_{\text{SiO}_2}$  and  $\rho_{\text{TiO}_2}$ , was assessed using two different techniques, namely in-situ QCM and ex-situ RBS analyses (Fig. 4a). The results from the two approaches are in good agreement regarding the density values for both materials. It can be seen that at high values of  $E_p$ ,  $\rho_{\text{SiO}_2}$  reaches, and even exceeds, the density of fused silica ( $2.2 \text{ g/cm}^3$ ),

while the  $\rho_{\text{TiO}_2}$  value lies between those corresponding to the anatase ( $3.78 \text{ g/cm}^3$ ) and the rutile ( $4.23 \text{ g/cm}^3$ ) crystalline phases of  $\text{TiO}_2$ . Note that all the films presented in this study were amorphous, as no diffraction peaks were observed by XRD measurements.

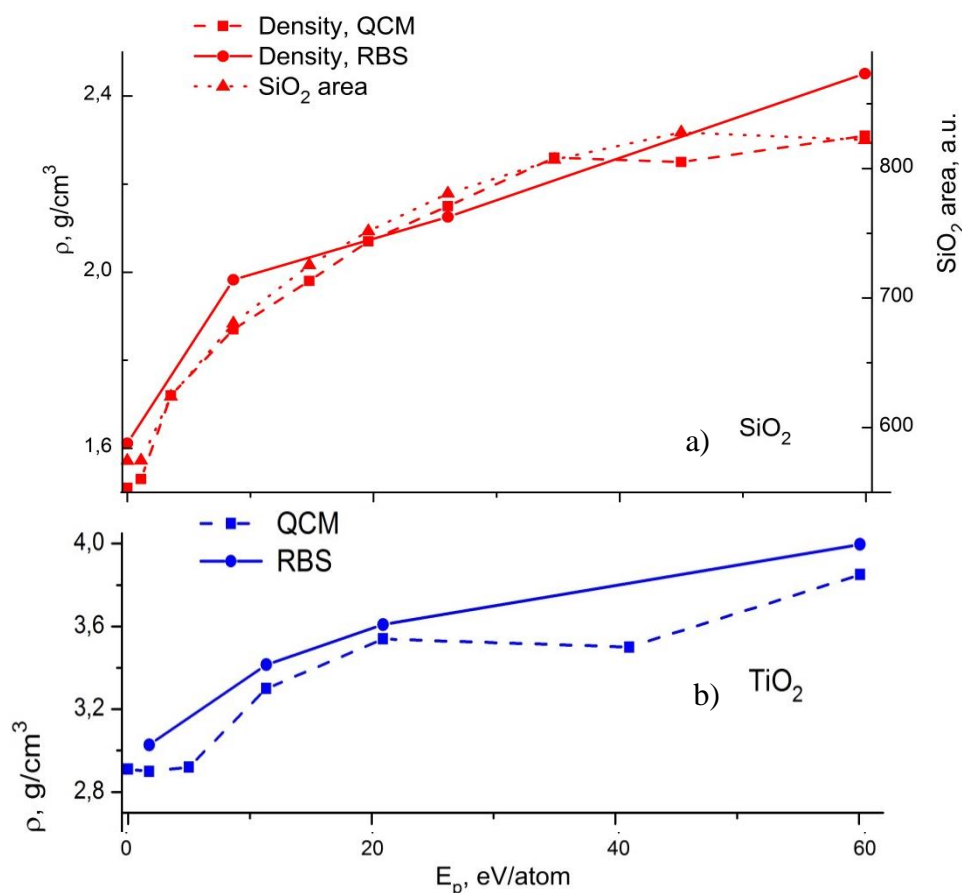


Figure 4. Effect of  $E_p$  on the density of SiO<sub>2</sub> (a) and TiO<sub>2</sub> (b) films measured using the QCM and RBS. The SiO<sub>2</sub> area values pertain to the peak intensity due to the Si-O bonds in the IR-VASE spectra.

The density of the films deposited at low energy (with or without) ion bombardment is 25% to 30% lower than the above values, meaning that the films contain a considerable level of porosity. As expected, the densification of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films also has a strong impact on their optical and mechanical properties, as presented in Fig. 5. For instance, the refractive index  $n$  of SiO<sub>2</sub> changes from 1.4 to 1.5, while that of TiO<sub>2</sub> films varies from 2.2 to 2.4 with an increasing level

of ion bombardment (Fig. 5a). Similarly, we observed an increase in hardness (H) and Young's modulus (E) for both films (Figs. 5b and c). The variation is more pronounced for SiO<sub>2</sub> films: the E value doubles (from 30 to 60 GPa) while H changes by a factor of three (from 3 to 9 GPa) when E<sub>p</sub> is increased from 0 to 50 eV/atom.

Residual mechanical stress,  $\sigma$ , in the films becomes more compressive with a higher level of ion bombardment (Fig. 5d). There is, however, a difference between the two materials in the absolute value of  $\sigma$ : in silica,  $\sigma_{\text{SiO}_2}$  is slightly compressive (negative values) for films deposited without ion bombardment, and it then increases rapidly, exceeding -500 MPa for E<sub>p</sub> = 60 eV/atom. In the case of the titanium oxide films,  $\sigma_{\text{TiO}_2}$  remains tensile at low E<sub>p</sub> values, and it then becomes compressive for layers deposited at higher E<sub>p</sub> values (> 30 eV/atom).

### 6.6.3 Infrared ellipsometry and quantification of the porosity effects

Important information about the chemical bonding structure as well as about the film porosity can be gained from IR ellipsometry measurements. In the case of SiO<sub>2</sub>, the effect of ion bombardment can be assessed by the analysis of the IRVASE spectra, in particular the evolution of the Si-O peak absorption at 1070 cm<sup>-1</sup> (see Fig. 6). As shown in Figure 4a, the area of this peak rises at the same rate as measured by QCM and RBS techniques for  $\rho_{\text{SiO}_2}$ . As it is mentioned in Section 2, this gives us a possibility of calibrating the IRVASE technique for absolute measurements of  $\rho_{\text{SiO}_2}$ . Specifically, we obtain  $\rho_{\text{SiO}_2} = 0.2 \text{ [g/cm}^3\text{]} * I(1070)$  for our set of data.

For comparison, similar analysis was not possible for TiO<sub>2</sub> films due to the high level of the noise to signal ratio in the 400-500 cm<sup>-1</sup> region, where the Ti-O absorption band is expected.

IRVASE measurements provide additional valuable information regarding the porosity of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> materials when one considers the area of the peak in the 3000-3500 cm<sup>-1</sup> range, which corresponds to water absorbed in the pores. This peak, most pronounced for e-beam films (no ion bombardment), rapidly decreases with E<sub>p</sub>, and virtually disappears at E<sub>p</sub> = 25 eV/atom for SiO<sub>2</sub> and E<sub>p</sub> = 40 eV/atom in the case of TiO<sub>2</sub>. Since water sorption mainly occurs after the deposition, during the reactor venting step [23], we surmise that such E<sub>p</sub> is required to suppress the open porosity in the deposited films (Fig. 7). As discussed in the next section, these values of E<sub>p</sub> are in good agreement with the results of other characterization techniques and with the literature. We



note here that closed porosity is possibly still present in some water-free films, and further densification occurs for even higher  $E_p$  parameters as indicated in Figure 4a.

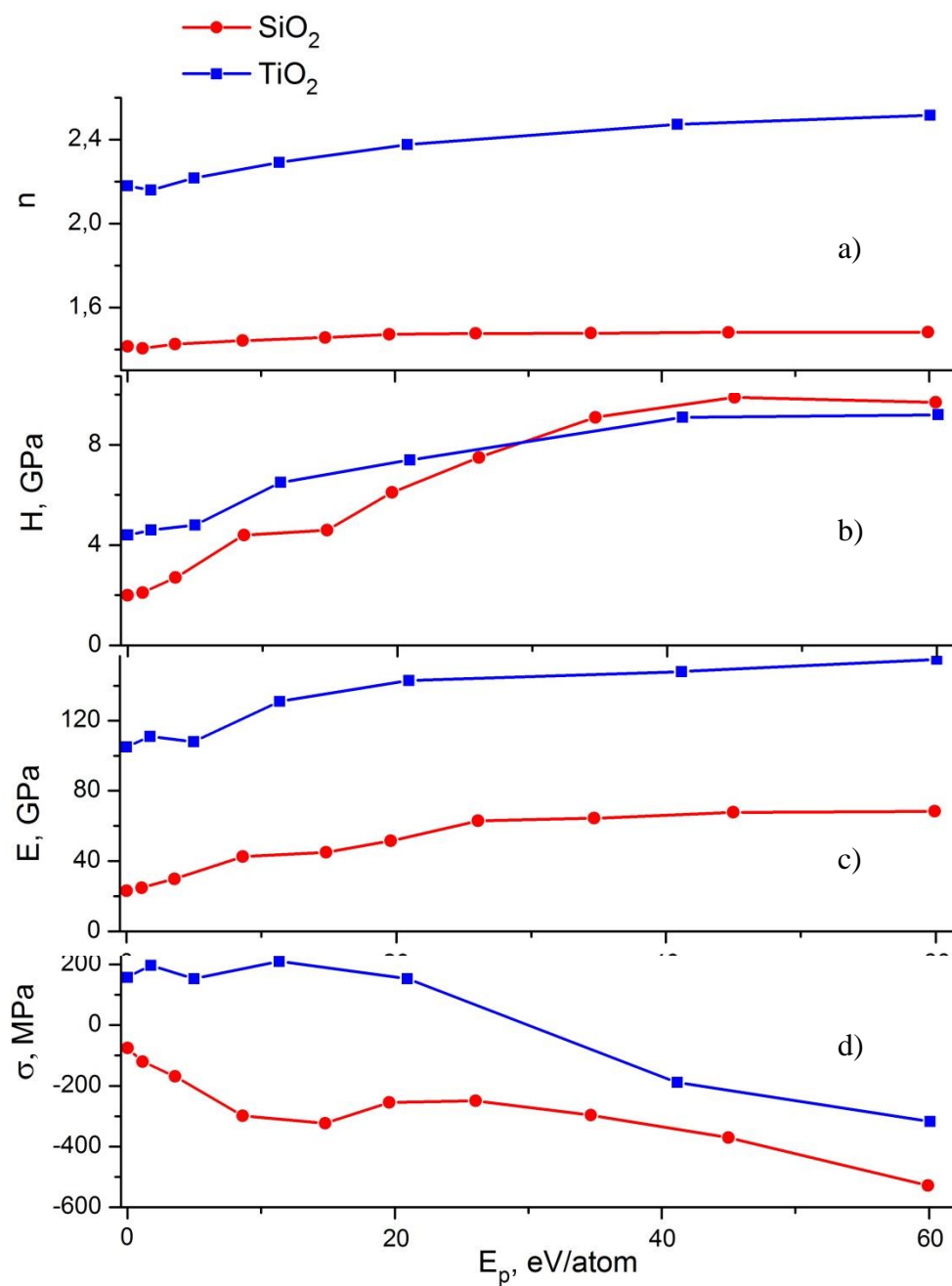


Figure 5. Effect of  $E_p$  on the characteristics of the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  films: a) refractive index; b) hardness; c) Young's modulus; d) total mechanical stress.

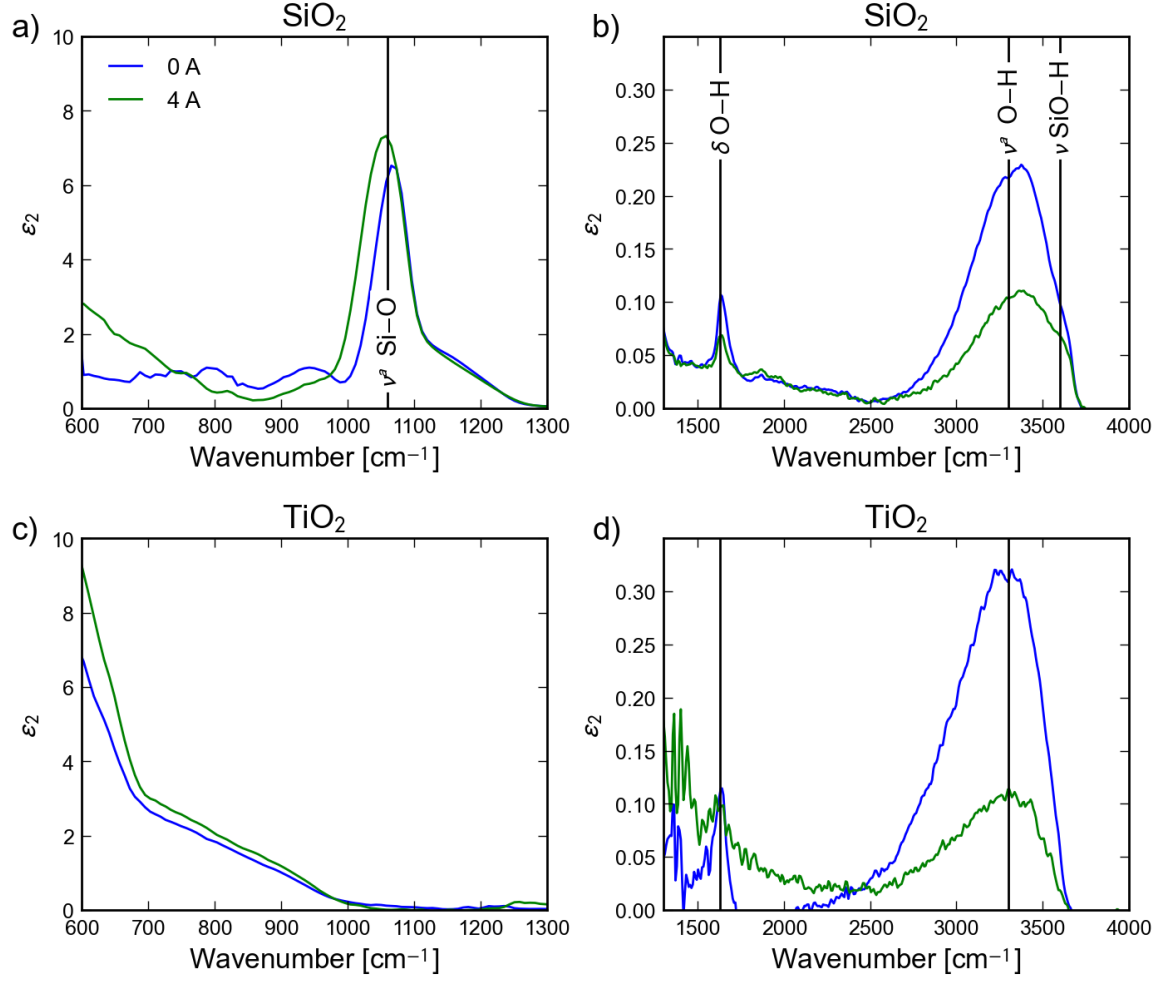


Figure 6. Imaginary part of the permittivity in the infrared region obtained by IR ellipsometry measurement for SiO<sub>2</sub> (a-b) and TiO<sub>2</sub> (c-d) porous and dense films deposited without ion bombardment ( $I_d = 0$  A) and with ion bombardment ( $I_d = 4$  A).

The total residual stress,  $\sigma_{tot}$ , consists of several components, namely intrinsic stress  $\sigma_i$ , thermal stress  $\sigma_{therm}$ , and hygroscopic stress  $\sigma_{H_2O}$  induced by polar molecules (water) [24] adsorbed on the walls of the pores:

$$\sigma_{tot} = \sigma_i + \sigma_{therm} + \sigma_{H_2O}. \quad (4)$$

In the present work, the last component,  $\sigma_{H_2O}$  was evaluated by calculating  $\Delta\sigma$ , the difference between the  $\sigma$  values obtained under dry ( $N_2$  purge) and humid (ambient, %RH~45%) conditions, both at room temperature (Fig. 8).

Similarly, the evolution of the films' refractive index in dry and humid cycling conditions was assessed by dynamic ellipsometric measurements using a chamber purged with nitrogen. We used a purge time of 40 minutes, which is long enough to effectively desorb most of the absorbed water from open pores ( $n$  almost reaches a constant value, Fig. 8). The open porosity is then calculated using the Effective Medium Approximation [25]. Interestingly, both materials deposited without ion assistance present the same level of open porosity, about 16%. However, the open porosity decreases faster for  $SiO_2$  films than for  $TiO_2$  as  $E_p$  is increased.

Specifically, the value of  $n$  is found to decrease while the value of  $\sigma$  increases when  $N_2$  is introduced at time  $t_{N_2}$  into the sample compartment of the measurement system after the samples have been exposed to the ambient air. Clearly, purging the chamber with dry  $N_2$  forces removal of the  $H_2O$  vapors absorbed or adsorbed in the pores. After introducing humid air at time  $t_{Air}$ , the pores are re-filled with water vapor causing  $n$  and  $\sigma$  to change by  $\Delta n$  and  $\Delta\sigma$ . The amplitude of  $\Delta n$  and of  $\Delta\sigma$  is related to the amount of porosity, and is lower when the ion current is higher, i.e. under the more intense ion bombardment condition (see Fig. 8).

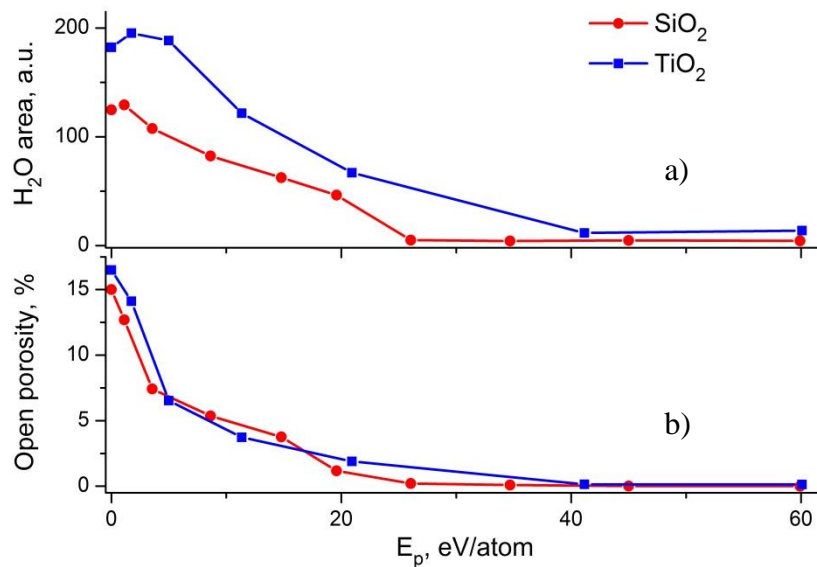


Figure 7. Effect of  $E_p$  on the  $H_2O$  area in the IR spectra (a) and on the open porosity (b) of  $SiO_2$  and  $TiO_2$  films.

The effect of ion bombardment on  $\Delta n$  and  $\Delta\sigma$  is shown in Figure 9 for both  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  as a function on the  $E_p$  parameter. One may see that  $\Delta n$  and  $\Delta\sigma$  decrease rapidly with  $E_p$  to a specific critical value  $E_p^c$  above which no further variation is observed. In such way, we can define the materials to be fully densified for ion energy impact corresponding to  $E_p^c$ .

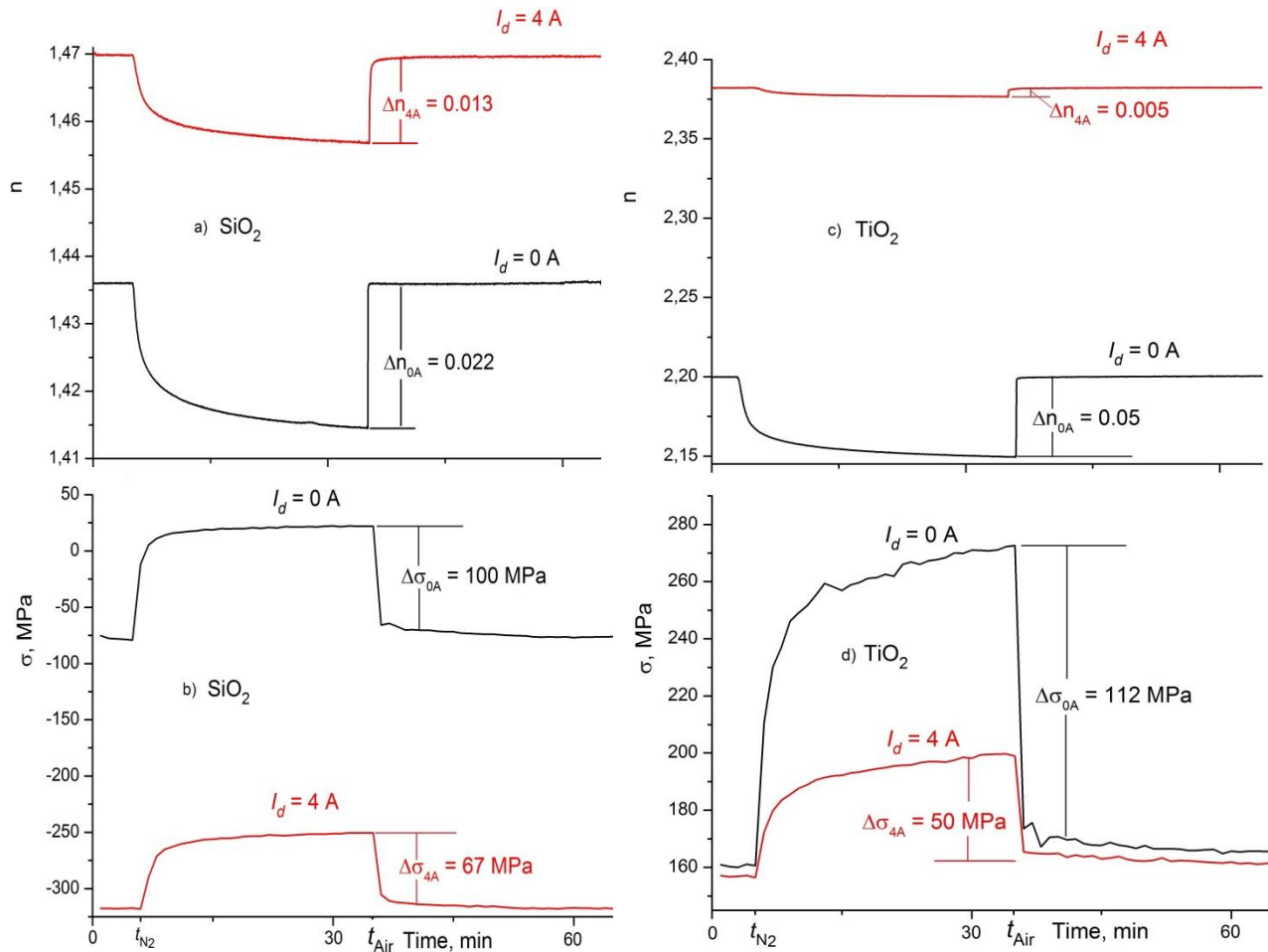


Figure 8. Variations of the refractive index (a, c) and of the residual stress (b, d) as a function of time of exposure of the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  films to dry nitrogen and to ambient air (RH = 45%) conditions.

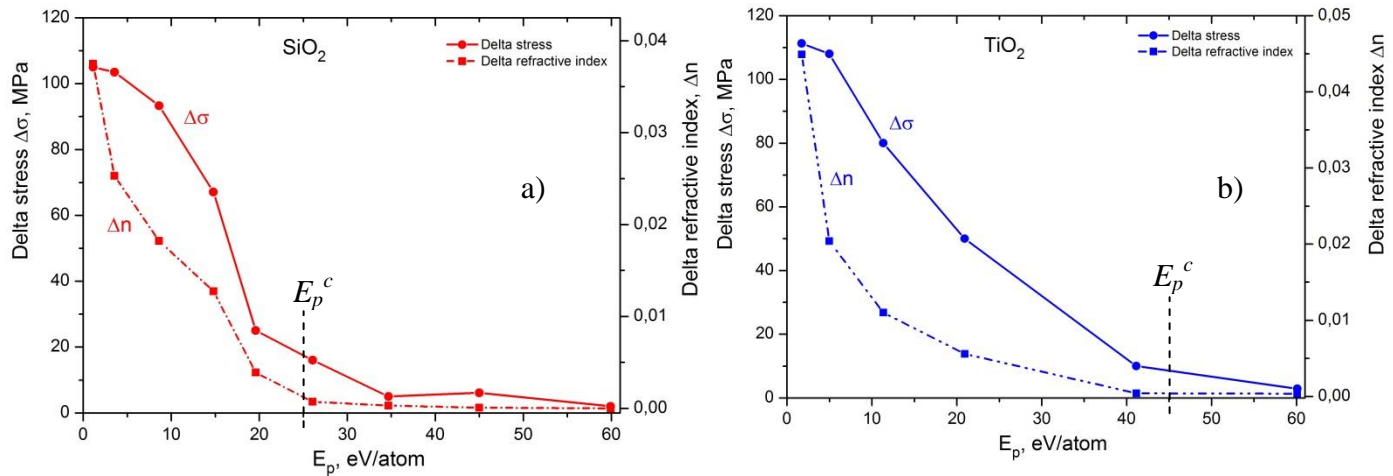


Figure 9. Effect of  $E_p$  on the variation of stress ( $\Delta\sigma$ ) and refractive index ( $\Delta n$ ) of silica (a) and titania (b) films under dry and humid air conditions.

#### 6.6.4 Critical ion energy for $\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2$ optical films

The results described in the previous section allow one to assess the critical ion energy  $E_p^c$  needed to fabricate optimized (dense, stable) optical films. While the term is often used in the literature [11-14], its meaning varies from one author to another. In our case we define  $E_p^c$  as the minimum ion energy per deposited atom necessary to deposit films with zero open porosity, i.e., films that are not sensitive to changes of the ambient humidity level. All three techniques used for the evaluation of the water content in the films, namely IR VASE (fig. 4b), stress variation measurements (Fig. 9a) and UV-VIS VASE (Fig. 9b) point to  $E_p^c$  values of about 25 eV/atom and 45 eV/atom for  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  films, respectively. These results are in good agreement with the literature on critical energy in IAD [26, 27].

The work of Fulton [28] was used by Kaufman and Harper [29] to calculate  $E_p^c$  for the films deposited by IAD. They have obtained  $E_p^c = 11$  eV/atom for  $\text{SiO}_2$  films and  $E_p^c = 23$  eV/atom for  $\text{TiO}_2$ . Those  $E_p^c$  values were established from refractive index and mechanical stress measurements. The criteria for selecting the critical energy are not very clear there and may be different from ours, which might explain lower absolute values of  $E_p^c$  compared to those obtained

in this work. Nevertheless, our results agree on one specific conclusion: it requires about twice as much energy to deposit dense  $\text{TiO}_2$  films compared to  $\text{SiO}_2$  coatings. Kaufman and Harper correlated this difference for various metals and metal oxides with their melting temperature. However, in the particular case of this work, the melting temperatures for both materials are not significantly different: 1873 K to 1998 K for  $\text{SiO}_2$  vs 2116 K for  $\text{TiO}_2$ . The same applies for the enthalpy of formation, usually considered to estimate the atom displacement energy,  $E_d$  : the difference is less than 10% , -860 kJ/mol for  $\text{SiO}_2$  and -940 kJ/mol for  $\text{TiO}_2$ , clearly a too small difference to explain the disparity in  $E_p^c$ .

The values of  $E_d$  reported in literature for  $\text{TiO}_2$  are significantly higher than those for  $\text{SiO}_2$ . Indeed, Thomas et al. [30] performed molecular dynamics simulations to calculate the threshold displacement energies in rutile  $\text{TiO}_2$ . They found that an energy  $E_d$  of 40 eV and 105 eV are needed to displace O and Ti atoms, respectively, to create a crystal defect with a 10% probability. In the case of  $\text{SiO}_2$ , Mota et al. [31] used the same technique to obtain  $E_d$  values of 20 eV for O and 40 eV for Si. Comparing these results it appears that one needs twice as much energy to displace both oxygen and metal atoms in  $\text{TiO}_2$  than in  $\text{SiO}_2$ . This contrast might be less pronounced in amorphous materials, but no direct experimental or modelling data are available. In fact, the studies on film densification, such as presented here, indicate higher values of  $E_d$  for amorphous  $\text{TiO}_2$  compared to  $\text{SiO}_2$ .

Another phenomenon that should be taken into account is the efficiency of the momentum transfer in binary collisions of oxygen ions and the substrate atoms. Despite the fact that most of the incoming ions are  $\text{O}_2^+$ , they dissociate and get neutralized at the surface, so the main particle that participates in the collisions is O ( $M = 16$  a.m.u.). Since the mass of a Ti atom is 48 a.m.u., no more than 75% of the kinetic energy of O can be transferred to it. In the case of a Si atom, this number is 93%. Since the energy of ions studied in the present work allows for very shallow penetration, unused portion of the kinetic energy is most probably taken away by reflected O atoms.

Taking into account these two factors (higher displacement energy and lower efficiency of the momentum transfer), the difference in  $E_p^c$  for the two materials studied in this work seems to be natural.

## 6.7 Conclusions

A thorough characterization of the EH-1000 ion source was performed to estimate the flux and energy distributions of ions bombarding the growing films during the IAD process. Despite the “side wind” configuration of our model ion source, we found that the angular distribution of the ion beam is symmetric and can be approximated by a cosine function. This allowed us to calculate the average ion flux on the rotating substrate holder and the ion energy per deposited atom for different regimes of IAD. We established that the  $E_p$  value in our reactor can be varied in the range from 0 to about 60 eV per atom when the mass deposition rate is fixed ( $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}$  in the present case).

The resulting changes in the microstructure of the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  films affect the density and the optical and mechanical properties of the coatings. We observed, however, that maximum possible densification is not required in order to obtain environmentally stable coatings. A small percentage of closed porosity may be tolerated and can even be beneficial in reducing the residual stress level. For this reason, we defined  $E_p^c$  as the minimum  $E_p$  resulting in films that are insensitive to changes in the air humidity.

Film sensitivity to humidity was assessed by different techniques. While the refractive index is naturally the most closely watched parameter in optical films, it appears that the variation in stress due to the humidity level is an even more sensitive indicator of the film stability. Variation in  $n$  for the least dense films was about 4%, while the  $\Delta\sigma$  value was comparable to the total stress itself (100%). Given the relative simplicity of  $\Delta\sigma$  measurements, such an approach is recommended to be used for the stability (porosity) assessment.

The optical and mechanical properties of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  are affected by ion bombardment in a very similar way. However, the absolute value of  $E_p^c$  is almost twice as high in the case of  $\text{TiO}_2$  compared to  $\text{SiO}_2$ . We speculate that this difference is due to the higher displacement energy and lower efficiency of the momentum transfer in the case of  $\text{TiO}_2$  compared to  $\text{SiO}_2$ . More work in this direction is still necessary.

## 6.8 Acknowledgments

This work was performed within the program of the Multisectorial Industrial Research Chair in Coatings and Surface Engineering supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, project IRCSA 433807-11. This work has also benefited from the availability of Central Facilities supported in part by FRQ-NT through the Quebec Research Cluster on Advanced Materials (RQMP).

## Reference

1. Optical thin films and coatings: From materials to applications, 1<sup>st</sup> ed., edited by A. Piegari and F. Flory, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2013, 864 p.
2. Optical Interference Coatings, 1<sup>st</sup> ed., edited by N. Kaiser and H.K. Pulker, Springer, Berlin-London, 2003, 500 p.
3. H.K. Pulker, Coatings on Glass, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier, Amsterdam, 466 p.
4. J.E. Klemberg-Sapieha, J. Oberste-Berghaus, L. Martinu, R. Blacker, I. Stevenson, G. Sadkhin, D. Morton, S. McEldowney, R. Klinger, P.J. Martin, N. Court, S. Dligatch, M. Gross, and R.P. Netterfield, "Mechanical Characteristics of Optical Coatings Prepared by Various Techniques: A Comparative Study," *Appl. Opt.*, 43 (13), 2670-2679 (2004).
5. L. Martinu, D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18 (6), 2619-2645 (2000).
6. L. Martinu, B. Hichwa, J.E. Klemberg-Sapieha, "Advances in Optical Coatings Stimulated by the Development of Deposition Techniques and the Control of Ion Bombardment", chap. 9 in *50 Years of Vacuum Coating Technology and the growth of the Society of Vacuum Coaters*, 1<sup>st</sup> ed., Donald M. Mattox, Vivienne Harwood Mattox, Eds. Albuquerque, New Mexico: Society of Vacuum Coaters, 2007, pp.56-69.
7. L. Martinu, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings", chap. 9 in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 3<sup>rd</sup> ed., Peter M. Martin, Ed. Norwich: William Andrew Publishing, 2010, pp. 392-465.



8. B.A. Movchan and A.V. Demchishin, "Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, titanium, tungsten, alumina, and zirconium dioxide", *Fiz. Metallov Metalloved.*, 28, 653-660 (1969).
9. J.A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", *Journal of Vacuum Science & Technology* 11, 666-670 (1974).
10. R. Messier, A.P. Giri, and R.A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2, 500-503 (1984).
11. J. Musil, "Inter-relationships process parameters-microstructure-film properties, a key to new material application", in the *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Symposium on Elementary Process and Chemical Reactions in Low Temperature Plasma*, Casta, Slovakia, p. 177 (1992).
12. J.K. Hirvonen, "Ion beam assisted thin film deposition", in *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*, edited by Y. Pauleau, Kluwer Academic Publishers, London, 1995, p. 307-346.
13. I. Petrov, F. Adibi, J. E. Greene, L. Hultman and J.-E. Sundgren, "Average Energy Deposited per Atom: A Universal Parameter for Describing Ion-Assisted Film Growth?" *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1), 36-38 (1993).
14. L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha, O. M. Küttel, A. Raveh, and M. R. Wertheimer, "Critical ion energy and ion flux in the growth of films by plasma-enhanced chemical-vapor deposition", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12, 1360 (1994).
15. R. Vernhes, A. Amassian, J.E. Klemberg-Sapieha and L. Martinu, "Plasma treatment of porous SiN<sub>x</sub>: H films for the fabrication of porous-dense multilayer optical filters with tailored interfaces", *J. Appl. Phys.*, 99, 114315 (2006).
16. A. Amassian, M. Svec, P. Desjardins, and L. Martinu, "Interface broadening due to ion mixing during thin film growth at the radio-frequency-biased electrode in a plasma-enhanced chemical vapor deposition environment", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 24 (6), 2061-2069 (2006).
17. H.R. Kaufman, R.S. Robinson, and R.I. Seddon, "End-Hall ion source", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5 (4), 2081-2084 (1987).

18. K. Denieffe, C.M.O. Mahony, P.D. Maguire, D. Gahan and M.B. Hopkins, "Retarding field energy analyser ion current calibration and transmission", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44 (7), 075205 (2011).
19. G.G. Stoney, "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis," *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 82, pp. 172–175 (1909); M. Ohring, *Material Science of Thin Films*, Academic, New-York, 1992.
20. W.C. Oliver and G.M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology", *J. Mater. Res.*, 19 (1), 3-20 (2004).
21. G.E. Jellison Jr., F.A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region", *Appl. Phys. Lett.* 69, 371–373 (1996).
22. H.R. Kaufman and R.S. Robinson, "Operation of Broad-Beam Sources". Alexandria, VA: Commonwealth Scientific Corporation, 1987, 201 p.
23. J.M.E. Harper, J.J. Cuomo, R.J. Gambino and H.R. Kaufman, "Modification of thin film properties by ion bombardment during deposition, in *Ion bombardment modification of surface: Fundamentals and Applications*", edited by O. Auciello and R. Kelly, Elsevier, New-York, 1984, p. 127.
24. E.H. Hirsch, "Stress in porous thin films through absorption of polar molecules (and relevance to optical coatings)", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 13, pp. 2081-2094 (1980).
25. D.E. Aspnes, "Optical properties of thin films", *Thin Solid Films* 89, pp. 249-262 (1982) 249982).
26. V.V. Zhurin, "Industrial Ion Sources: Broadbeam Gridless Ion Source Technology", 1<sup>st</sup> Ed., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012, 312 p.
27. T.H. Allen, "Ion Assisted Deposition of Titania and Silica Films," *Proc. Int. Ion Eng. Cong.* 2, pp. 1305-1310 (1983).
28. M.L. Fulton, "Application of ion-assisted deposition using a gridless end-Hall ion source for volume manufacturing of thin film optical filters," in *Optical Interference Coatings*, F. Abelès, ed., *Proc. SPIE* **2253**, 374–393 (1994).

29. H.R. Kaufman and J.M.E. Harper, “Ion-assist applications of broad-beam ion sources,” in *Advances in Thin Film Coatings for Optical Applications*, J.D.T. Kruschwitz, J.B. Oliver, eds., Proc. SPIE **5527**, 50–68 (2004).
30. B.S. Thomas, N.A. Marks, L.R. Corrales, R. Devanathan, “Threshold displacement energies in rutile  $\text{TiO}_2$ : A molecular dynamics simulation study”, *Nucl. Instr. Methods Phys. Research B* 239, 191-201 (2005).
31. F. Mota, M.-J. Caturla, J.M. Perlado, E. Domingues, A. Kubota, “Threshold energy of formation of an oxygen vacancy defect in  $\text{SiO}_2$  by atomic displacements using molecular dynamics”, *Fusion Eng. Design* 75-79, 1027-1030 (2005).

## CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le but de ce travail était d'étudier comment les caractéristiques des couches minces optiques et leur microstructure sont reliées au bombardement ionique et comment nous pouvons contrôler ces propriétés. Dans ce dernier chapitre nous présentons le sommaire des résultats, et nous les discutons dans le contexte des objectifs initiaux.

### 7.1 Discussion générale

#### 7.1.1 Comparaison des IEDFs des différentes sources d'ions

La méthodologie de mesure des flux et des énergies d'ions a été développée pour déterminer les IEDFs de la source d'ions "End-Hall". Il est intéressant de comparer nos résultats obtenus avec la source EH-1000 par rapport à une autre source commerciale, à savoir le CC-105 de Denton Vacuum (voire fig. 35 a) évaluée originalement par O. Zabeida et al. [43].

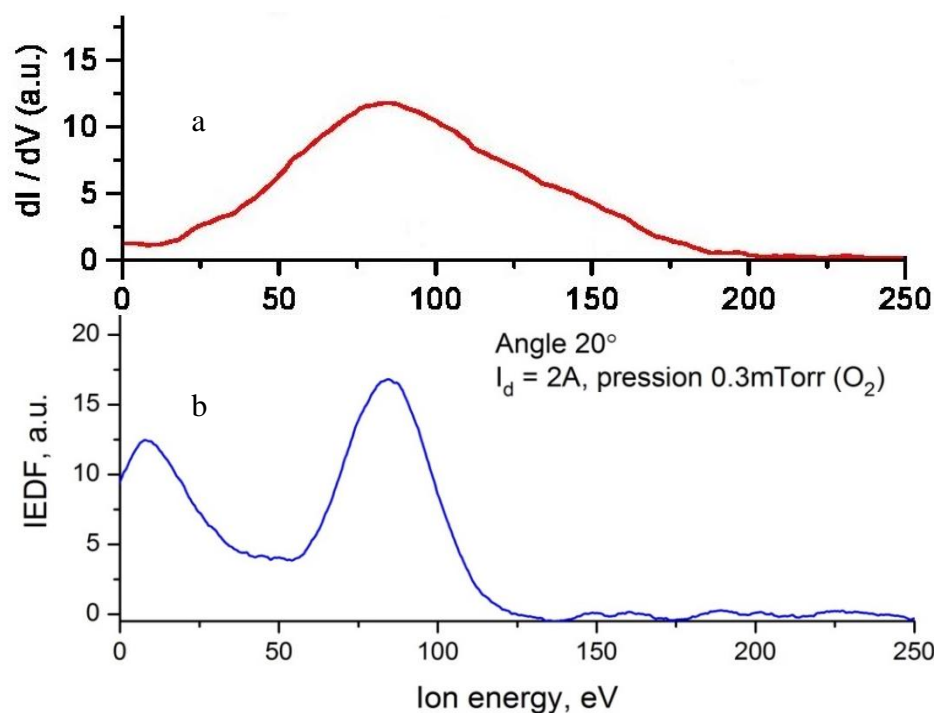


Figure 35. IEDFs générées par la source d'ions CC-105 (a) (distance 50 cm, angle 22,5° [43]) et la source EH-1000 (b) (distance 47,5 cm, angle 20°); dans les deux cas,  $I_d = 2A$ , gaz réactif est l'oxygène, la pression est 0,3 mTorr.

L'analyse des IEDFs présentées à la fig. 35 montre deux groupes d'ions dans la distribution (b) (source EH-1000) tandis qu'un large spectre énergétique peut être vu dans la distribution (a). Les énergies moyennes de ces deux sources diffèrent relativement beaucoup : 110 eV pour la source CC-105 et 60 eV pour la source EH-1000 pour les mêmes conditions expérimentales. Cependant, la densité de courant d'ions est beaucoup plus grande pour la source EH-1000 ( $109 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) par rapport à  $28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour la source CC-105 [43]. Cette tendance a aussi été constatée par les autres auteurs [44], qui ont montré que la source CC-105 est moins efficace par rapport à la source à l'effet Hall ; en effet, la source EH permet de produire une structure de couches minces plus dense. En même temps, les mêmes auteurs soulignent la facilité d'installation et de fonctionnement de ces deux sources d'ions dans les systèmes industriels.

### 7.1.2 Transfert de procédé IAD d'un réacteur à l'autre

La méthodologie de calcul a été développée pour déterminer la densité de courant d'ions sur la surface du porte-substrat de forme d'un dôme. Cette méthodologie est importante pour le transfert de procédé IAD d'un réacteur à l'autre et elle prend en compte de nombreux facteurs géométriques. Les profils de la distribution de densité de courant d'ions, qui sont générés par la même source d'ions EH-1000 pour les trois réacteurs de géométrie différente, sont présentés à la fig. 36.

L'analyse des profils (fig. 36) montre que la meilleure uniformité est obtenue pour le réacteur 2 ; par contre, la densité de courant d'ions est maximale pour le réacteur 1. Alors, si un procédé est optimisé pour le réacteur 1, il faut tenir compte que dans le réacteur 2 le courant de décharge doit être 30% plus grand par rapport au réacteur 1 pour obtenir le même effet sur les propriétés des couches minces déposées. Ce chiffre augmente jusqu'à 100% pour le réacteur 3 (par rapport au réacteur 1). Par l'optimisation de l'uniformité décrite dans le Chapitre 3, on peut maintenant déterminer les paramètres optimaux pour l'angle d'inclinaison de la source d'ions  $\alpha$  et la distance entre l'évaporateur à faisceau d'électrons et la source d'ions  $a$ , afin d'obtenir un bombardement très uniforme.

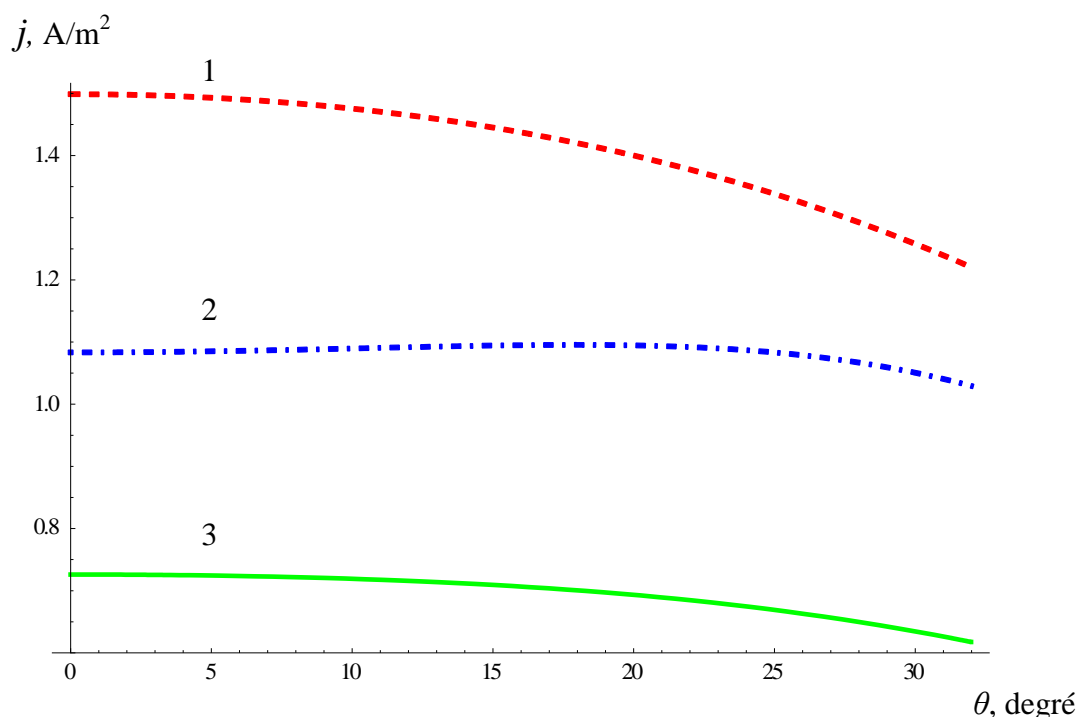


Figure 36. Les profils de la densité de courant d'ions en fonction de l'angle polaire pour trois réacteurs : réacteur 1 :  $a = 0,3$ ,  $b = 0,23$ ,  $\alpha = 75^\circ$ ; réacteur 2 :  $a = 0,38$ ,  $b = 0,36$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ; réacteur 3 :  $a = 0,32$ ,  $b = 0,28$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ; pour trois réacteurs  $I_d = 3A$ .

### 7.1.3 Lien quantitatif entre les énergies critiques et la performance des matériaux

Nous avons étudié deux matériaux optiques de base, spécifiquement les couches minces de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  pour établir la relation entre des paramètres de dépôt et des propriétés. Le tableau 5 présente le sommaire de nos résultats.

L'analyse des données obtenues montre une bonne concordance entre nos résultats et les résultats publiés [45-48] pour les couches minces de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  déposées par IAD en utilisant la source d'ions à l'effet Hall. Pour les couches minces de  $\text{SiO}_2$  déposées sans assistance ionique, nous avons obtenu la valeur de l'indice de réfraction de 1,44, et pour les conditions  $I_d > 5A$ , cette valeur a augmenté à 1,48, ce qui correspond bien aux résultats publiés [45]. Les couches de  $\text{TiO}_2$  se comportent d'une façon similaire : nos résultats présentent une augmentation de l'indice de réfraction de 2,2 à 2.51, et ils sont bien en accord avec les résultats d'Allen [46], qui a observé une variation de 2.29 à 2.49.

Tableau 4. Caractéristique du bombardement ionique et des propriétés de SiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub>.

I <sub>d</sub> , A	<E <sub>i</sub> >, eV	E <sub>p</sub> , eV /atome	Contrainte mécanique, MPa	Delta stress, MPa	Indice de réfraction	Delta indice de réfraction	Densité, g/cm <sup>3</sup>	Porosité ouverte, %
SiO <sub>2</sub>								
0	0	0	-75	100	1,44	0.022	1,51	15
1	43	1,1	-120	100	1.44	0.038	1,53	12
2	52	3,6	-169	103	1.45	0.025	1,72	7
3	73	8,6	-298	93	1,46	0.018	1,87	5
4	84	14,8	-323	67	1,47	0.013	1,98	4
5	104	26,0	-249	22	1,48	0.001	2,15	0,2
6	131	45,0	-370	6	1,48	0	2,25	0
7	158	59,9	-528	3	1,48	0	2,31	0
TiO <sub>2</sub>								
0	0	0	157	111	2,20	0,02	2,91	16
1	50	1,7	197	108	2,20	0.045	2,90	14
2	53	5,00	153	110	2,24	0.020	2,92	6
3	72	11,4	210	42	2,30	0,011	3,30	4
4	89	20,9	153	68	2,38	0.006	3,54	2
5	123	41,2	-189	12	2,48	0,011	3,50	0,1
6	135	60,1	-317	3	2,52	0	3,85	0,1

Les résultats sur les contraintes mécaniques montrent une augmentation des contraintes en compression pour les deux matériaux : une variation de -75 MPa à -528 MPa pour le  $\text{SiO}_2$  et une variation de +160 MPa à -317 MPa pour le  $\text{TiO}_2$ . Ceci concorde bien avec les variations présentées en [48], dont les auteurs ont observé une augmentation des contraintes en compression de -10 MPa à -364 MPa pour le  $\text{SiO}_2$ , et de +176 MPa à -391 MPa pour le  $\text{TiO}_2$ .

Nous avons déterminé l'énergie critique qui est nécessaire pour densifier et stabiliser les couches minces, à savoir 25 eV/atome pour le  $\text{SiO}_2$  et 45 eV/atome pour le  $\text{TiO}_2$ . Ces résultats présentent une bonne concordance avec la littérature pour la source d'ions à l'effet Hall. Notre résultat pour le  $\text{SiO}_2$  correspond bien aux résultats de 36 eV/atome [46] et de 11 eV/atome [47]. Pour le  $\text{TiO}_2$ , notre valeur tombe bien entre 23 eV/atome [47] et de 54 eV/atome [48] présenté dans la littérature.

Il est intéressant de comparer nos résultats sur les énergies critiques pour les couches minces de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  avec les résultats obtenus avec les autres techniques de dépôt des couches minces, spécifiquement par pulvérisation magnétron (MS), pulvérisation à double faisceau d'ions (DIBS), dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), et dépôt par arc cathodique filtré (FCAD) [48] (voir fig. 37).

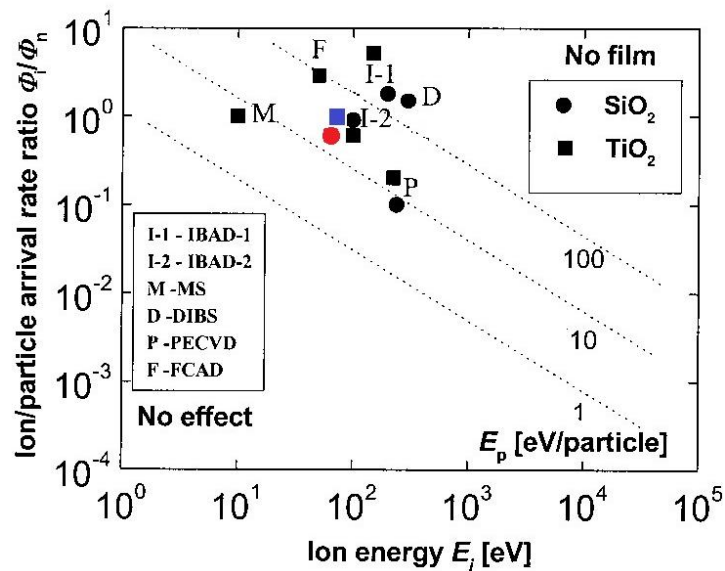


Figure 37. Énergie moyenne d'ions et rapport de flux d'ions pour obtenir des caractéristiques optimisées de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  préparés par divers procédés de dépôt [48].

● - notre résultat pour le  $\text{SiO}_2$ , ■ - notre résultat pour le  $\text{TiO}_2$ .



La figure 37 montre que nos résultats sont bien au milieu des points publiés pour des techniques différentes. Ces points représentent les énergies critiques et sont tous placés dans la région des énergies entre 80 et 500 eV, et pour les rapports  $\Phi_i/\Phi_a$  entre 0,1 et 5.

On peut aussi voir que pour chaque technique utilisée (sauf I-2), le paramètre  $E_p$  apparaît plus élevé pour le matériau avec une température de fusion plus élevée conformément aux modèles SZM. La figure 38 présente le SZM proposé par Messier et al. [49], qui a déjà considéré à l'époque que le paramètre fondamental contrôlant la morphologie des couches minces dans la zone T (une zone de transition entre les zones 1 et 2) est l'énergie par atome déposé et que c'est ce paramètre, qui caractérise le bombardement ionique de la surface de la couche mince en croissance lors de dépôt.

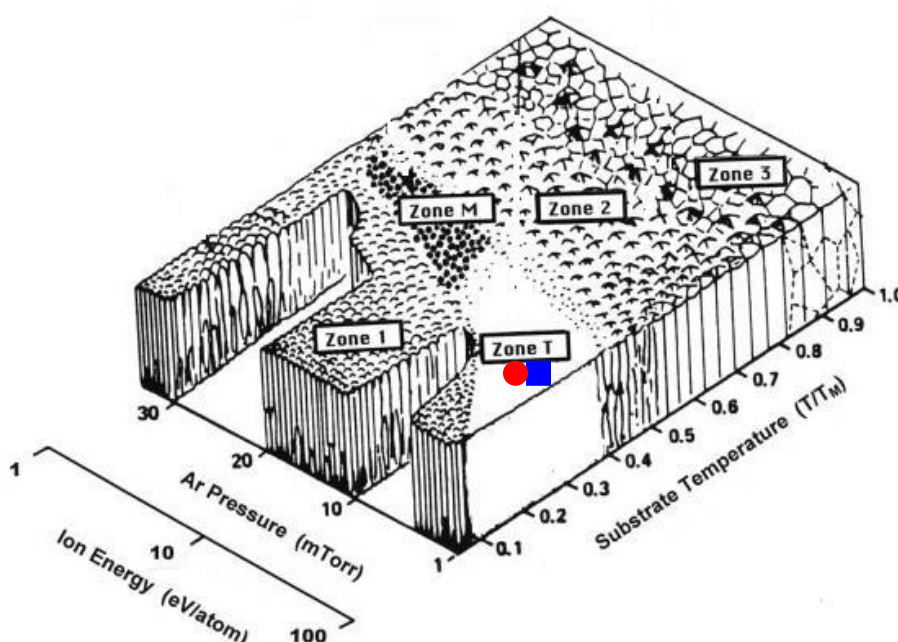


Figure 38. SZM proposé par Messier et al. [49].

● - notre résultat pour le SiO<sub>2</sub>, ■ - notre résultat pour le TiO<sub>2</sub>

Selon ce model et selon nos résultats, on peut s'attendre à ce que la microstructure des couches minces de SiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> soit amorphe, dense et sans porosités tel que prévu pour la zone T. Pour les couches minces déposées sous les conditions des  $I_d$  plus faibles, la structure va correspondre à la structure de la zone 1 – colonnaire et poreuse. Ces résultats sont confirmés par

les images SEM de  $\text{TiO}_2$  présentée à la fig. 34. L'analyse des figures montre que la présence d'un faisceau d'ions lors de la croissance de la couche mince se traduit par transformation de la structure poreuse (voire fig. 34 a) à une structure plus dense, alors on passe de la zone 1 à la zone T (voir fig. 34 b).

Connaissant l'effet du bombardement ionique sur les propriétés, et analysant la distribution de la densité de courant d'ions, comme résultat de ce travail nous sommes en mesure de pré-calculer la position géométrique et le fonctionnement de la source d'ions EH-1000 dans n'importe quel réacteur pour différents matériaux afin d'obtenir des couches minces denses et stables, avec une microstructure amorphe qui caractérise la zone T.

## 7.2 Perspectives

Comme extension du présent travail il serait très intéressant de quantifier l'impact énergétique d'ions pendant la croissance des couches hybrides (qui sont formées d'un mélange de deux composants – non-organique et organique), déposées par la méthode IB-CVD [50]. Pour ce cas deux aspects du procédé peuvent être adressés. Premièrement, ce sont les réactions dans la phase gazeuse. Dans le procédé IB-CVD un flux de vapeur d'un précurseur organosilicié est introduit dans la chambre. Les molécules du précurseur sont dissociées par les collisions avec les ions et les électrons provenant de la source d'ions. Ces réactions peuvent être étudiées par la spectroscopie d'émission optique et par la spectroscopie de masse. La densité et l'énergie des électrons dans la phase gazeuse en fonction de la source d'ions peuvent être accédées par les mesures à l'aide des sondes de Langmuir.

Deuxièmes, un autre aspect important à étudier serait les interactions des ions avec la surface de la couche mince en croissance. On prévoit que dans le cas des couches hybrides, l'analyse deviendra plus complexe en raison des interactions chimiques quand la croissance est en compétition avec la gravure des composantes organiques  $\text{CH}_x$  de la surface des couches hybrides. Cette étude peut être menée par des techniques expérimentales telles que la spectroscopie de masse in situ et ex situ combinée avec une microbalance à cristal de quartz (QCM).

## BIBLIOGRAPHIE

1. B.A. Movchan and A.V. Demchishin, "Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, titanium, tungsten, alumina, and zirconium dioxide", *Fiz. Metallov Metalloved.*, 28, 653-660 (1969).
2. J.A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", *J.Vac.Sci.Technol.*, 11, 666-670 (1974).
3. A. Anders, "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching", *Thin Solid Films*, 518 (15), 4087-4090 (2010).
4. K.H. Müller, Model of ion-assisted thin film densification // *J. Appl. Phys.* - 1986. - V. 59(8). - P. 2803-2807.
5. K.-H. Müller, Film Growth Modification by Concurrent ion Bombardment: Theory and Simulation, in *Handbook of Ion-Beam Processing Technology*, edited by J.J. Coumo, S.M. Rossnagel, and H.R. Kaufman, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1989, p. 241.
6. J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *J. Vac. Sci. Tech.*, 1974, 11, 666–670.
7. J.M.E. Harper, J.J. Cuomo, R.J. Gambino and H.R. Kaufman, Modification of thin film properties by ion bombardment during deposition, in *Ion bombardment modification of surface: Fundamentals and Applications*, edited by O. Auciello and R. Kelly, Elsevier, New-York, 1984, p. 127.
8. J.M.E. Harper, J.J. Cuomo, R.J. Gambino, H.R. Kaufman, Modification of thin film properties by ion bombardment during deposition, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 1985, 7, 886-892.
9. L. Martinu, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings", chap. 9 in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 3<sup>rd</sup> ed., Peter M. Martin, Ed. Norwich: William Andrew Publishing, 2010, pp. 392-465.
10. L. Martinu, B. Hichwa, J.E. Klemberg-Sapieha, "Advances in Optical Coatings Stimulated by the Development of Deposition Techniques and the Control of Ion Bombardment", chap. 9 in *50 Years of Vacuum Coating Technology and the growth of the Society of Vacuum Coaters*, 1<sup>st</sup> ed.,

Donald M. Mattox, Vivienne Harwood Mattox, Eds. Albuquerque, New Mexico: Society of Vacuum Coaters, 2007, pp.56-69.

11. L. Martinu, D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review", J.Vac.Sci.Technol. A, 18 (6), 2619-2645 (2000).

12. F. Samson, "Ophthalmic lens coatings", Surface and Coatings Technology, vol. 81, no 1, May 1996, pp. 79-86.

13. Groupe Essilor, «Innovation. L'innovation par Essilor», [En ligne]. Disponible :

<http://www.essilor.com/fr/Innovation/InnovationParEssilor/Pages/Home.aspx> [Consulté le 28 octobre 2013].

14. Les Cahiers d'Optique Oculaire: Les Verres Progressifs, Essilor International: Varilux University, 2010, 40 p.

15. Groupe Easy-verres, «Les différents traitements», [En ligne]. Disponible:

<http://www.easy-verres.com/traitements-verres-de-lunette> [Consulté le 21 octobre 2013].

16. W. Brooks, I.M. Borish System for Ophthalmic Dispensing, 3e, 2006, 688 p.

17. A.-L. Bonjour "Les traitements de surface chez Carl Zeiss Vision: Les traitement de surface sur verre ophtalmique", Carl Zeiss Vision France, jan 2010, p.1-5.

18. Les Cahiers d'Optique Oculaire: Les Traitements, Essilor International, 1997, (Coatings, ophthalmic lens files, Paris, 1997, Essilor International).

19. A. Richardt et A.-M. Durand, La pratique du vide et des dépôts de couches minces, éditions In Fine : Paris, France, 1995, 423 p.

20. L. Pawlowski, Dépôt physique : techniques, microstructures et propriétés, Presses polytechniques et universitaires romandes : Lausanne, France, 2003, 305 p.

21. H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, Traité des matériaux. 4. Analyse et technologie des surface: couches minces et tribologie. Presses polytechniques et universitaires romandes : Lausanne, France, 2003, 496 p.

22. K.H. Müller, "Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation," J. Appl. Phys. 58, 2573–2576 (1985).

23. K.H. Müller, "Stress and microstructure of sputter-deposited thin films: molecular dynamics investigations", J. Appl. Phys. 62, 1796-1799 (1987).
24. 4Wave Incorporated, "Ion assisted evaporation", [En ligne]. Disponible:  
<http://www.4waveinc.com/iae.html> [Consulté le 25 octobre 2013].
25. A. Amassian, M. Svec, P. Desjardins, and L. Martinu. "Interface broadening due to ion mixing during thin film growth at the radio-frequency-biased electrode in a plasma-enhanced chemical vapor deposition environment", J. Vac. Sci. Technol. A 24 (6), 2061-2069 (2006).
26. L. Martinu, J. E. Klemberg - Sapieha, O. M. Küttel, A. Raveh, and M. R. Wertheimer. "Critical ion energy and ion flux in the growth of films by plasma - enhanced chemical - vapor deposition", J. Vac. Sci. Technol. A 12, 1360 (1994).
27. V.V. Zhurin, Industrial Ion Sources: Broadbeam Gridless Ion Source Technology, 1<sup>st</sup> Ed., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012, 312 p.
28. Leybold Optics Inc., "BOXER (Ophthalmics Machines)", [En ligne]. Disponible:  
<http://www.leyboldoptics.com/optics/ophthalmics/machines/boxer/boxer.html> [Consulté le 25 octobre 2013].
29. H. R. Kaufman, R. S. Robinson, and R. I. Seddon, End-Hall ion source / Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 5, no 4, 1987, p. 2081-2084.
30. 4Wave Incorporated, "Ion assisted evaporation", [En ligne]. Disponible :  
<http://www.4waveinc.com/iae.html> [Consulté le 25 octobre 2013].
31. Evaporation Sources, chap. 3 in BOXER. Evaporation System for Optical Coating, 2<sup>nd</sup> ed., Leybold Optics: Germany, 2005, pp. 57-90.
32. K. Denieffe, C.M.O. Mahony, P.D. Maguire, D. Gahan and M.B. Hopkins, "Retarding field energy analyser ion current calibration and transmission", J. Phys. D: Appl. Phys., 44 (7), 075205 (2011).
33. M. Ohring, Material Science of Thin Films (Academic, New-York, 1992).
34. Thin Film Stress Measurement. User Manual, Tencor FLX-2900, Tencor Instruments: CA, 1993.

35. WVASE32. Guide to Using, J.A. Woollam Co, 2010.
36. R. Vernhes, "Fabrication et analyse de revêtements de nitrure de silicium déposés par plasma pour de nouvelles applications optiques," PhD Thesis, École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada, November 2006.
37. A.R. Buchel, M.G. Wohlwend, M.L. Fulton, "Properties of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  prepared by ion-assisted deposition using a gridless end-Hall ion source," Society of Vacuum Coaters, 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993) 82-87.
38. W.C. Oliver and G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," J. Mater. Res., 7 (6), pp. 1564–1583 (1992).
39. Institut Rayonnement Matière de Saclay (IRAMIS), "Spectrométrie par faisceau d'ions", [En ligne]. Disponible :  
[iramis.cea.fr/Phoceaf/file.php?class=cours&file=/ludovic.douillard/Spectrometrie\\_par\\_faisceau\\_d\\_ions.pdf](http://iramis.cea.fr/Phoceaf/file.php?class=cours&file=/ludovic.douillard/Spectrometrie_par_faisceau_d_ions.pdf) [Consulté le 25 octobre 2013].
40. H.R. Kaufman and the staff of Kaufman & Robinson Inc., Application of Broad-Beam Ion Sources: An Introduction, Kaufman & Robinson Inc., Colorado, 2011.
41. B.S. Thomas, N.A. Marks, L.R. Corrales, and R. Devanathan, "Threshold displacement energies in rutile  $\text{TiO}_2$ : A molecular dynamics simulation study," Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 239, pp. 191-201 (2005).
42. K.H. Behrndt, "Thickness uniformity on rotating substrates", in Transactions of the Tenth National Vacuum Symposium of the American Vacuum Society, G. H. Bancroft, ed., Macmillan, New-York, 1963, 379-384.
43. O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu and D. Morton. "Ion Bombardment Characteristics During Growth of Optical Films Using a Cold Cathode Ion Source," in 42<sup>nd</sup> Ann. Tech. Conf. Proc., Society of Vacuum Coaters, pp. 267–272 (1999).
44. H. Niederwald, S. Laux, M. Kennedy, U. Schallenberg, A. Duparré, M. Mertin, N. Kaiser, and D. Ristau, "Ion-Assisted Deposition of Oxide Materials at Room Temperature by use of Different Ion Sources," Applied Optics, 38 (16), pp. 3610-3613 (1999).

45. J.Y. Robic, H. Leplan, Y. Pauleau, B. Rafin, "Residual stress in silicon dioxide thin films produced by ion-assisted deposition," *Thin Solid Films*, 290-291, pp. 34-39 (1996).
46. T. H. Allen, "Ion Assisted Deposition of Titania and Silica Films," *Proc. Int. Ion Eng . Cong.* 2 (1983), pp. 1305-1310.
47. M.L. Fulton, "Application of ion-assisted deposition using a gridless end-hall ion source for volume manufacturing of thin film optical filters," in *Optical Interference Coatings*, F. Abelés, ed., *Proc. SPIE* 2253, 374–393 (1994).
48. J.E. Klemberg-Sapieha, J. Oberste-Berghaus, L. Martinu, R. Blacker, I. Stevenson, G. Sadkhin, D. Morton, S. McEldowney, R. Klinger, P.J. Martin, N. Court, S. Dligatch, M. Gross, and R.P. Netterfield, "Mechanical Characteristics of Optical Coatings Prepared by Various Techniques: A Comparative Study," *Appl. Opt.*, 43 (13), 2670-2679 (2004).
49. R. Messier, A.P. Giri, and R.A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2, pp. 500-503 (1984).
50. O. Zabeida, R. Vernhes, T. Poirié, S. Chiarotto, K. Scherer, T. Schmitt, V. Marushka, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, "Hybrid Organic-Inorganic Optical Films Deposited by Ion Beam Assisted CVD", *OSA Optical Interference Coatings conference*, Whistler, BC, Canada, June 2013, paper ThA.4.